

Magnetische Eigenschaften des Legierungssystems Fe-Pt

– Volumenmaterialien und Nanopartikel –

Vom Fachbereich Physik der Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
genehmigte Dissertation

von

CAROLIN ANTONIAK

aus Braunschweig

Referent: Prof. Dr. Michael Farle

Korreferent: Prof. Dr. Heiko Wende

Tag der mündlichen Prüfung: 14.12.2007

Kurzfassung

Neben der Bestimmung magnetischer Eigenschaften epitaktischer $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten wie z.B. Anisotropie, effektive Magnetisierung, Austauschlänge und Dämpfung als Referenzdaten, wurden nass-chemisch hergestellte $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel sphärischer Gestalt mit verschiedenen Größen, Zusammensetzungen und Kristallstrukturen systematisch untersucht, deren Oxide zunächst mittels eines Wasserstoff-Plasmas reduziert wurden. Organische Liganden, die die Partikel nach dem Herstellungsprozess umgeben, wurden dabei entfernt. Diese Liganden verhindern die Agglomeration der Nanopartikel bei Aufbringen auf ein Substrat, haben jedoch keinen messbaren Einfluss auf die Stärke der Oxidation an Luft oder die magnetischen Eigenschaften oxidierter Nanopartikel. Statische und dynamische magnetische Eigenschaften wurden mittels Ferromagnetischer Resonanz und Messungen der Röntgenabsorption, insbesondere des Effekts des Röntgenzirkulardichroismus, bestimmt.

Die Analyse der elementspezifischen magnetischen Momente zeigte, dass das effektive magnetische Spinnmoment (μ_s^{eff}) der Nanopartikel im Vergleich zu dem in 50nm dicken Schichten gleicher Zusammensetzung um 20–30% reduziert ist, was mit der inhomogenen Verteilung von Fe- und Pt-Atomen in den Partikeln erklärt werden kann, die durch Analysen der kantenfernen Röntgenabsorptions-Feinstruktur gefunden wurde.

Des Weiteren nimmt μ_s^{eff} der Fe-Atome mit abnehmender Partikelgröße weiter ab, während das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zum effektiven magnetischen Spinnmoment (μ_l/μ_s^{eff}) zunimmt. Tempern einer Probe mit 6nm großen $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln bei einer Temperatur von 600°C, bei der der Übergang zur chemisch geordneten Phase mit $L1_0$ -Symmetrie stattfinden sollte, führte zu einer noch stärker ausgeprägten Erhöhung des Verhältnisses von μ_l/μ_s^{eff} der Fe-Atome: Es erreicht einen Wert von ca. 9% und ist damit so groß wie in den Pt-Atomen dieser Partikel. Dies ist verbunden mit einer Erhöhung des Koerzitivfeldes von $(36 \pm 5)\text{mT}$ auf $(292 \pm 8)\text{mT}$ bei $T = 15\text{K}$ nach dem Tempern, die durch eine Vergrößerung der effektiven Anisotropie von $K_{\text{eff}} = 5.5 \times 10^4 \text{J/m}^3$ auf $3.85 \times 10^5 \text{J/m}^3$ aufgrund des (teilweisen) Einstellens der chemisch geordneten Phase erklärt werden kann.

Bei sehr kleinen Partikeln, wie den hier untersuchten $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 2.5nm, zeigt die effektive Anisotropie eines Ensembles eine ausgeprägte Temperaturabhängigkeit aufgrund thermischer Fluktuationen, die mit der Methode der Ferromagnetischen Resonanz gemessen wurde. Die Dämpfung der Präzession der Magnetisierung in solchen Messungen nimmt dabei mit steigendem Pt-Gehalt zu, was auch für die Dämpfung in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten gilt.

Abstract

Besides the determination of magnetic properties of epitaxial grown $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ films like e.g. the magnetic anisotropy, effective magnetisation, exchange length and damping as reference data, wet-chemically synthesised spherical $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles with different sizes, compositions and crystal structures were examined systematically after the reduction of Fe oxides by a hydrogen plasma treatment. Organic ligands surrounding the particles after the synthesis, were removed as well during this procedure. These ligands prevent the agglomeration of the nanoparticles when deposited onto a substrate, but do not have any measurable effect on the oxide formation under air exposure and do not change the magnetic properties of oxidised nanoparticles within experimental error bars. Static and dynamic magnetic properties were determined using the ferromagnetic resonance technique and the measurement of the x-ray absorption, especially the analysis of the x-ray circular dichroism.

The analysis of the element-specific magnetic moments shows that the effective magnetic spin moment (μ_s^{eff}) of the $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles is reduced by 20–30% with respect to the one of the corresponding $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ film due to the inhomogeneous composition within the nanoparticles which was found by the analysis of the extended x-ray absorption fine structure.

With decreasing particle size, μ_s^{eff} is further decreasing while the ratio of orbital-to-effective-spin magnetic moment (μ_l/μ_s^{eff}) increases. Annealing at 600°C of a sample consisting of $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ nanoparticles with a mean diameter around 6nm yields a strong increase of the μ_l/μ_s^{eff} ratio at the Fe sites: it reaches a value of about 9% and is as large as the value at the Pt sites. This is accompanied by an enhancement of the coercive field from $(36 \pm 5)\text{mT}$ to $(292 \pm 8)\text{mT}$ after annealing that can be explained by an increase of the effective anisotropy from $5.5 \times 10^4 \text{J/m}^3$ to $3.85 \times 10^5 \text{J/m}^3$ due to the (partial) transformation to the chemically ordered phase.

The effective anisotropy of very small $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ nanoparticles with a mean diameter of 2.5nm show a strong temperature dependence due to thermal fluctuations which was measured using the ferromagnetic resonance technique. The damping of the magnetisation precession in such measurements is increasing with increasing Pt content in agreement to the composition dependence of the damping in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ films.

Akronyme und Abkürzungen

| | |
|---------|---|
| acac | <u>A</u> c <u>e</u> t <u>y</u> l <u>a</u> c <u>e</u> t <u>o</u> n <u>a</u> t |
| AFM | A <u>t</u> om <u>k</u> raft <u>m</u> ikro <u>s</u> kop (a <u>t</u> omic f <u>o</u> rce <u>m</u> icroscope) |
| BESSY | <u>B</u> erliner <u>E</u> lektronen <u>s</u> peicherring-Gesellschaft für <u>S</u> ynchrotronstrahlung mbH |
| BDPA | <u>B</u> is <u>d</u> e <u>p</u> h <u>e</u> n <u>y</u> l <u>e</u> n- <u>P</u> h <u>e</u> n <u>y</u> l <u>a</u> l <u>l</u> yl |
| bcc | kubisch raumzentriert (b <u>o</u> dy- <u>c</u> entered <u>c</u> ubic) |
| DPPH | α,α' - <u>D</u> iphenyl- β - <u>P</u> icryl- <u>H</u> ydrazil |
| EDX | energiedispersive Röntgenspektroskopie (e <u>n</u> ergy <u>d</u> ispersive <u>x</u> -ray analysis) |
| EPR | paramagnetische Elektronenresonanz (e <u>l</u> ectron <u>p</u> aramagnetic <u>r</u> esonance) |
| ESRF | <u>E</u> uropean <u>S</u> ynchrotron <u>R</u> adiation <u>F</u> acility |
| EXAFS | kantenferne Absorptionsfeinstruktur (e <u>x</u> tent <u>e</u> nded <u>x</u> -ray <u>a</u> bsorption <u>f</u> ine <u>s</u> tructure) |
| FC | im (Magnet-)Feld gekühlt (f <u>e</u> ld <u>c</u> ooled) |
| fcc | kubisch flächenzentriert (f <u>a</u> ce- <u>c</u> entered <u>c</u> ubic) |
| fct | tetragonal flächenzentriert (f <u>a</u> ce- <u>c</u> entered <u>t</u> etragonal) |
| FMR | Ferromagnetische Resonanz (f <u>e</u> rro <u>m</u> agnetic <u>r</u> esonance) |
| FY | Floureszenzausbeute (f <u>l</u> uorescence <u>y</u> ield) |
| MFM | Magnetkraftmikroskop (m <u>a</u> gnetic f <u>o</u> rce <u>m</u> icroscope) |
| rf | Mikrowellenfrequenz (r <u>a</u> dio- <u>f</u> requency) |
| SEM | Rasterelektronenmikroskop (s <u>c</u> anning <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscope) |
| SPR-KKR | <u>S</u> pinpolarisiert- <u>r</u> elativistische <u>K</u> ORRINGA- <u>K</u> OHN- <u>R</u> OSTOKER(-Methode) |
| SQUID | supraleitendes Quanteninterferometer (s <u>u</u> perconducting <u>q</u> uantum <u>i</u> nterference <u>d</u> evice) |
| TEM | Transmissionselektronenmikroskop (t <u>r</u> anmission <u>e</u> lectron <u>m</u> icroscope) |
| TEY | gesamte Elektronenausbeute (t <u>o</u> tal <u>e</u> lectron <u>y</u> ield) |
| UHV | <u>U</u> ltra <u>h</u> och <u>v</u> akuum |
| XANES | Nahkantenabsorption (x-ray <u>a</u> bsorption <u>n</u> ear- <u>e</u> dge <u>s</u> tructure) |
| XAS | Röntgenabsorptionsspektroskopie (x-ray <u>a</u> bsorption <u>s</u> pectroscopy) |
| XMCD | Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus (x-ray <u>m</u> agnetic <u>c</u> ircular <u>d</u> ichroism) |
| XRD | Röntgenbeugung (x-ray <u>d</u> iffraction) |
| ZFC | (magnet-)feldfrei gekühlt (z <u>e</u> ro- <u>f</u> ield <u>c</u> ooled) |

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|-----------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Grundlagen | 3 |
| 2.1. Quasi-2D-Partikelsysteme: Anisotropien und Blockingverhalten | 3 |
| 2.1.1. Magnetokristalline Anisotropie | 4 |
| 2.1.2. Formanisotropie | 6 |
| 2.1.3. Effektive Anisotropie und Blocking-Temperatur | 7 |
| 2.2. Magnetische Resonanz | 11 |
| 2.2.1. Paramagnetische Resonanz | 11 |
| 2.2.2. Ferromagnetische Resonanz | 13 |
| 2.2.3. Dämpfung und Linienbreite | 15 |
| 2.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie | 20 |
| 2.3.1. Nahkantenabsorption (XANES) | 21 |
| 2.3.2. Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD) | 22 |
| 2.3.3. Kantenferne Absorptions-Feinstruktur (EXAFS) | 26 |
| 2.4. Das Legierungssystem $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ | 27 |
| 3. Experimentelle Methoden:Theorie und Technik | 33 |
| 3.1. Magnetische Resonanz-Messungen | 33 |
| 3.1.1. Funktionsweise eines FMR-Spektrometers | 33 |
| 3.1.2. Analyse experimenteller Daten | 37 |
| 3.2. Röntgenabsorptionmessungen | 38 |
| 3.2.1. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung | 38 |
| 3.2.2. BESSY II: Dipolbeamline PM-3 | 41 |
| 3.2.3. ESRF: Undulatorbeamline ID12 | 44 |
| 3.2.4. Analyse experimenteller Daten | 46 |
| 4. Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung | 55 |
| 4.1. Dünne Schichten | 55 |
| 4.2. $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel: Synthese und Selbstorganisation | 60 |

| | |
|---|------------|
| 4.3. Plasmaverfahren zum Entfernen von Kohlenstoff und Reduktion von Oxiden . . . | 64 |
| 4.4. Oxididentifikation | 66 |
| 4.5. Legierungsbildung und Gitteraufweitung in Nanopartikeln | 69 |
| 5. Kompositionsabhängigkeit magnetischer Eigenschaften | 75 |
| 5.1. Anisotropien in dünnen Schichten | 75 |
| 5.2. Anisotropie und deren Temperaturabhängigkeit in Nanopartikeln | 81 |
| 5.3. Spinwellen-Steifigkeit und Austauschlänge | 85 |
| 5.4. Nicht-lineares Dämpfungsverhalten in Nanopartikelsystemem | 88 |
| 5.5. Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors (g-Faktor) | 93 |
| 5.6. Quantifizierung magnetischer Momente und Koerzivitäten | 95 |
| 6. Größenabhängigkeit magnetischer Eigenschaften | 103 |
| 6.1. Einfluss der Oberfläche auf Spin- und Bahnmoment sowie Koerzivitäten | 103 |
| 7. Einfluss struktureller Änderungen auf den Bahnmagnetismus | 109 |
| 7.1. Magnetische Momente in FePt-Schichten in A1- oder L1 ₀ -Symmetrie | 109 |
| 7.2. Einstellen der L1 ₀ -Ordnung in FePt-Nanopartikeln | 113 |
| 7.3. Feldabhängige Magnetisierung und magnetische Momente | 118 |
| 8. Zusammenfassung | 125 |
| 9. Ausblick | 131 |
| A. Kalibrierungen und Referenzmessungen | 135 |
| A.1. FMR-Kalibrierungsmessungen | 135 |
| A.2. Bestimmung des Koerzitivfeldes durch FMR | 139 |
| A.3. Überprüfung der Energiekalibrierung und Polarisierung an der Beamline PM-3 . | 140 |
| A.4. EXAFS-Analyse an Referenzmessungen: Fe und Pt | 141 |
| B. Physikalische Konstanten und einige Bindungsenergien | 145 |
| Literaturverzeichnis | 147 |
| Abbildungsverzeichnis | 161 |
| Tabellenverzeichnis | 165 |
| Publikationen | 167 |
| Danksagung | 171 |

1. Einleitung

Nanopartikel gelten als ein System, dessen Eigenschaften zwischen denen des Festkörpers und denen freier Atome liegen, was insbesondere für die Grundlagenforschung interessant ist. Einige wichtige Eigenschaften ferromagnetischer Materialien wie z.B. die magnetische Anisotropie, Spin- und Bahnmomente ändern sich, wenn man zu Nanopartikeln immer kleinerer Abmessungen übergeht [1]. Da bei sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 6nm sich bereits um 20% aller Atome an der Oberfläche befinden, sind Ensembles von Nanopartikeln sehr gut geeignet um Oberflächeneffekte und durch Grenzflächen induzierte Phänomene zu untersuchen. Letztere sind sehr häufig insbesondere in Nanopartikeln, die unedle Metalle enthalten, zu beobachten wie z.B. in FePt-Nanopartikeln und auch in Co-Partikeln. Diese bilden eine Kern/Hülle-Struktur aus Metalloxiden und Metall nachdem sie Luft ausgesetzt waren [2]. Die Oberflächenanisotropie und die Bildung antiferromagnetischer Oxide wie CoO [3] oder α -Fe₂O₃ können zu einer komplexen Spin-Struktur führen, in der die magnetischen Momente innerhalb eines Partikels in unterschiedliche Richtungen durch verschiedene Anisotropie-Beiträge wie Volumen-, Oberflächen- und innere Grenzflächenanisotropie sowie durch die Austauschwechselwirkung zwischen dem antiferromagnetischem Oxid und dem ferromagnetischem Metall [4] gezwungen werden. Diese Arbeit bleibt jedoch im Wesentlichen auf rein metallische Fe_xPt_{1-x}-Nanopartikel beschränkt, die von den aufgezählten Anisotropien nur Volumen- und Oberflächenanteile beinhalten. Diese Partikel konnten nur untersucht werden, indem sie in situ durch ein Wasserstoff-Plasma gereinigt wurden, das nicht nur die Oxide reduziert sondern auch organische Verunreinigungen an der Partikeloberfläche entfernt. Die wichtigsten physikalischen Fragestellungen, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt werden, sind im Einzelnen:

- Ist die gemessene Vergrößerung der Gitterkonstanten in FePt-Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial durch Oxide an der Oberfläche hervorgerufen oder eine Eigenschaft der Nanopartikel?
- Wie homogen ist die Legierungsbildung in nass-chemisch synthetisierten Nanopartikeln?
- Welchen Einfluss haben Größe (d.h. Oberflächenanteil) und chemische Zusammensetzung der Nanopartikel auf die magnetischen Eigenschaften wie elementspezifische magnetische Momente und magnetische Hysterese?

- Wie kann die chemische Ordnung in FePt-Nanopartikeln eingestellt werden, ohne dass die Partikel bei der notwendigen thermischen Behandlung versintern?
- Wie ändern sich Anisotropie und elementspezifische magnetische Momente mit dem Einstellen der chemisch geordneten Phase in FePt-Nanopartikeln?

Die magnetischen Eigenschaften wurden hauptsächlich mit zwei Methoden bestimmt: der Ferromagnetischen Resonanz (FMR) und dem Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD). Damit wurden das Verhältnis des magnetischen Bahnmoments zum Spinmoment als Maß für die Spin-Bahn-Wechselwirkung sowie die Absolutwerte der elementspezifischen magnetischen Momente als Funktion des Partikeldurchmessers, der Zusammensetzung und der chemischen Ordnung analysiert und sowohl mit Referenzmessungen an 50nm dicken Schichten als auch mit Hilfe der spinpolarisiert-relativistischen KORRINGA-KOHN-ROSTOKER-(SPR-KKR-) Methode [7] im Rahmen dieser Arbeit berechneten Werten verglichen. Des Weiteren wurden die Änderungen der magnetischen Momente der Nanopartikel durch (Oberflächen-)Oxidation und organischen Liganden untersucht. Bei den Liganden handelt es sich um Ölsäure und Oleylamin, die bei der Partikelsynthese helfen das Wachstum zu kontrollieren.

Die FMR diente nicht nur zur Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors (g -Faktor), sondern auch zur Quantifizierung der Anisotropie und deren Temperaturabhängigkeit, der Austausch-Steiifigkeit und der Messung des Koerzitivfeldes in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten.

Die Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert: Im nächsten Kapitel werden die Grundlagen zur Anisotropie, der Magnetischen Resonanz und der Röntgenabsorption erläutert bevor im Kapitel 3 auf die Messtechnik und die Analyse experimenteller Daten eingegangen wird. In Kapitel 4 geht es um die Herstellung der untersuchten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten und Ensembles nass-chemisch synthetisierter $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel sowie deren strukturelle Charakterisierung, bevor in den Kapiteln 5 - 7 die Ergebnisse der magnetischen Charakterisierung gezeigt werden. Nach der Zusammenfassung der Ergebnisse in Kapitel 8 und einem kurzen Ausblick in Kapitel 9 folgen im Anhang noch einige Referenz- und Kalibrierungsmessungen.

Anmerkung: Zur sprachlichen Vereinfachung wird in dieser Arbeit das Feld der magnetischen Induktion auch mit *Magnetfeld* bezeichnet. Alle hier verwandten Einheiten bis auf einige Zeitangaben in Minuten (min) entsprechen dem internationalen Einheitensystem SI oder sind daraus abgeleitet.

2. Grundlagen

2.1. Quasi-2D-Partikelsysteme: Anisotropien und Blockingverhalten

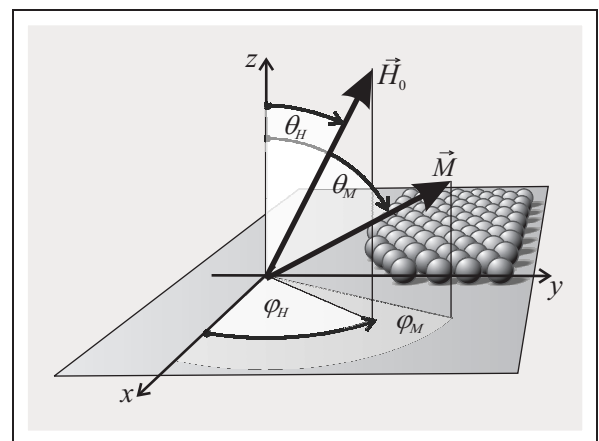
Die magnetische Anisotropieenergie ist die Energie, die aufgewandt werden muss, um die Magnetisierung von einer leichten Richtung in eine schwere zu drehen. Dabei bezeichnet man mit *leichte Richtung* eine Richtung minimaler, mit *schwere Richtung* eine Richtung maximaler Grundzustandsenergie des Systems.

Ohne äußeres Magnetfeld legt somit die magnetische Anisotropie die Richtung der Magnetisierung in Bezug auf das Kristallgitter fest. Dafür sind als konkurrierende Beiträge die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Spin-Bahn-Kopplung verantwortlich. Die Austauschwechselwirkung zwischen den Spins liefert im Heisenberg-Modell keinen Beitrag zur magnetischen Anisotropie, da sie nur von der relativen Orientierung der Spins zueinander, nicht aber von deren Richtung bezogen auf kristallografische Richtungen abhängt.

In den folgenden Abschnitten werden die Ursachen der magnetischen Anisotropie sowie das in Partikelsystemen auftretende Phänomen des Superparamagnetismus ausführlicher erläutert.

Dabei werden die Winkeldefinitionen verwandt, die in Abb 2.1 dargestellt sind: θ bezeichnet demnach den Polarwinkel, φ den Azimut. Der Index M bzw. H kennzeichnet die betrachtete Größe, also die Magnetisierung bzw. das externe Magnetfeld.

Abbildung 2.1: Winkeldefinitionen: Der Polarwinkel θ wird von der Flächennormalen der dünnen Schichtprobe gemessen, φ ist der Azimut, gemessen in der Schichtebene. Bei Partikelproben werden die entsprechenden Winkel zum Substrat gemessen.



2.1.1. Magnetokristalline Anisotropie

Die Ursache der magnetokristallinen Anisotropieenergie ist die Spin-Bahn-Kopplung. Im klassischen Festkörpermodell ist die Bahnbewegung der Elektronen bestimmt durch das elektrische Potenzial, dessen Periodizität durch das Kristallgitter festgelegt ist. Durch die Wechselwirkung des Elektronenspins mit der Bahnbewegung (Spin-Bahn-Kopplung) sind auch die Spins und damit die Magnetisierung an das Kristallgitter gekoppelt. Der Wert der magnetokristallinen Anisotropieenergie hängt im Wesentlichen von der Anisotropie des Bahnmoments $\Delta\mu_l$ und der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ ab [8] und kann beschrieben werden als:

$$E_A = \alpha \frac{\xi}{4\mu_B} \Delta\mu_l \quad (2.1)$$

Dabei ist α keine Konstante und hängt von der elektronischen Bandstruktur ab [9]. Die Richtungsabhängigkeit der magnetokristallinen Anisotropie wird phänomenologisch beschrieben und lässt sich formal unter Ausnutzung der Symmetriebeziehungen nach den Richtungskosinus der Magnetisierung, $\alpha_i = \vec{e}_i \cdot \vec{M}/M$, in Bezug auf das gitterfeste Koordinatensystem entwickeln. Im einfachsten Fall, der uniaxialen Anisotropie, darf der Ausdruck für die Anisotropie nur geradzahlig Potenzen der α_i enthalten, da nach einer Drehung der Magnetisierung um 180° der Wert der Anisotropie unverändert sein muss. Liegt die Achse der leichten Richtung parallel zur z-Achse, so ist Dichte der Anisotropieenergie gegeben durch:

$$F_{uni} = -K_{2\perp} \alpha_3^2 - K_{4\perp} \alpha_3^4 \quad (2.2)$$

Für $K_{2\perp} + K_{4\perp} > 0$ liegt das Minimum bei $\alpha_3^2 = \alpha_3^4 = 1$, d.h. $\theta = 0, \pi$.

In kubischen Systemen gilt zusätzlich zur Bedingung an die geradzahlig Potenzen der α_i , die enthalten sein dürfen, dass der Wert der Anisotropieenergie invariant gegenüber Permutationen der α_i ist. Diese Symmetrieforderung wird in niedrigster Ordnung durch den Term $\alpha_x^2 + \alpha_y^2 + \alpha_z^2 \equiv 1$ erfüllt, der allerdings keine Anisotropie beschreibt und daher ohne Beschränkung der Allgemeinheit gleich Null gesetzt werden kann. Die Dichte der Anisotropieenergie wird daher durch die Terme höherer Ordnung beschrieben [10,11,12]:

$$F_{kub} = K_4(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_8(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.3)$$

Abbildung 2.2 zeigt in 3D-Darstellung die Werte der freien Energiedichte eines Systems mit uniaxialer Anisotropie für verschiedene Vorzeichen von $K_{2\perp}$. Deutlich sichtbar ist die leichte Richtung, d.h. die Richtung minimaler freier Energie, die im Fall $K_{2\perp} > 0$ (a) entlang der z-Richtung liegt. Für $K_{2\perp} < 0$ (b) ist dies die schwere Richtung, d.h. die Richtung maximaler freier Energie.

Ebenso ist für ein System mit kubischer Anisotropie (Abb. 2.2, (c) und (d)) dieser Wechsel von leichter zu schwerer Richtung bei Vorzeichenwechsel von K_4 zu erkennen.

Eine zweite Ursache der magnetokristallinen Anisotropie ist die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Ein magnetisches Moment $\vec{\mu}_i$, das beschrieben wird durch einen magnetischen Dipol, soll mit einem zweiten magnetischen Dipol, $\vec{\mu}_j$, wechselwirken. Ist der Abstand \vec{r}_{ij} , so hat jeder dieser Dipole die Energie

$$E_{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} \left[\frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j}{|\vec{r}_{ij}|^3} - \frac{3(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_i)(\vec{r}_{ij} \cdot \vec{\mu}_j)}{|\vec{r}_{ij}|^5} \right] \quad (2.4)$$

Da die Positionen der magnetischen Momente und damit \vec{r}_{ij} durch das Kristallgitter festgelegt sind, ist die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung anisotrop.

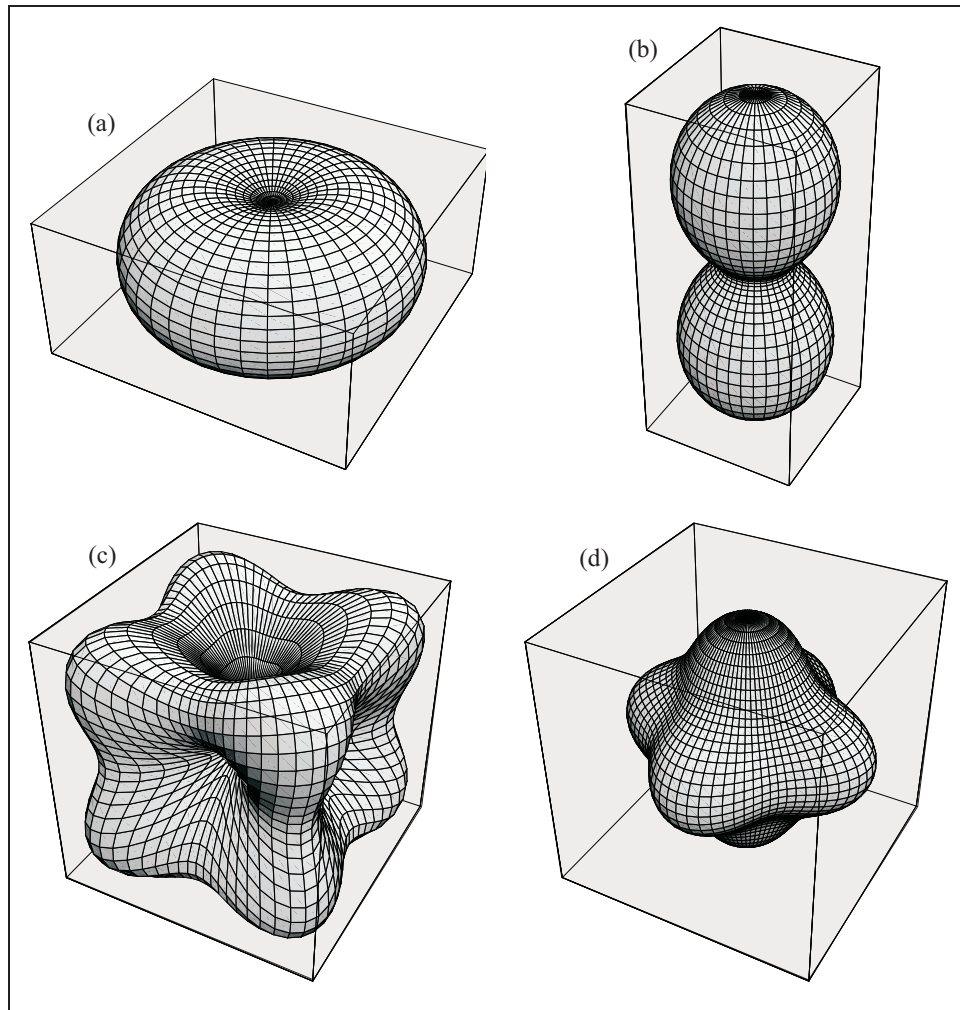


Abbildung 2.2: Winkelabhängigkeit in 3D-Darstellung der freien Energiedichte eines Systems mit uniaxialer Anisotropie mit $K_{4\perp} = 0$ und $K_{2\perp} > 0$ (a) oder $K_{2\perp} < 0$ (b) sowie eines Systems mit kubischer Anisotropie mit $K_8 = 0$ und $K_4 > 0$ (c) oder $K_4 < 0$ (d).

2.1.2. Formanisotropie

An der Oberfläche eines magnetischen Körpers mit endlicher Ausdehnung entstehen Pole, die ein Streufeld erzeugen. Im Inneren des Körpers wird dieses Streufeld als Entmagnetisierungsfeld bezeichnet. Dieses ist für nicht kugelförmige Proben richtungsabhängig und liefert einen Beitrag zur magnetischen Anisotropieenergie. Die Energie einer homogen magnetisierten Probe in ihrem eigenen Streufeld H_{str} ist gegeben durch

$$E_{str} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int \vec{M} \cdot \vec{H}_{str} dV \quad (2.5)$$

Ferner gilt:

$$\vec{H}_{str} = -N\vec{M} \quad (2.6)$$

mit dem Entmagnetisierungstensor N . Im Falle eines Rotationsellipsoids lässt sich N durch einen Basiswechsel auf die drei Hauptachsen des Ellipsoids diagonalisieren und die Diagonaleinträge N_{11} , N_{22} , N_{33} können exakt berechnet werden. In einer beliebigen Richtung kann der Entmagnetisierungsfaktor nach den Richtungskosinus α_i bezüglich der Hauptachsen entwickelt werden:

$$N = N_{11}\alpha_x^2 + N_{22}\alpha_y^2 + N_{33}\alpha_z^2 \quad (2.7)$$

mit $N_{11} + N_{22} + N_{33} = 1$. Der Beitrag der Entmagnetisierung zur Dichte der Anisotropieenergie ist somit gegeben durch:

$$F_{str} = \frac{E_{str}}{V} = \frac{1}{2}\mu_0 M^2 (N_{11}\alpha_x^2 + N_{22}\alpha_y^2 + N_{33}\alpha_z^2) \quad (2.8)$$

Für sphärische Proben, wie z.B. die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel, verschwindet dieser Beitrag aufgrund der Rotationsinvarianz ($N_{11} = N_{22} = N_{33} = 1/3$). Für alle anderen Probenformen hingegen nicht, was am Beispiel der dünnen Schichtproben gezeigt werden soll: Betrachtet man die Probe als eine 2-dimensionale Schicht, die in x - und y -Richtung unendlich ausgedehnt ist, d.h. $N_{11} = N_{22} = 0$ und $N_{33} = 1$ [13], so ergibt sich aus Gleichung (2.8):

$$F_{str} = \frac{1}{2}\mu_0 M^2 \alpha_z^2 \quad (2.9)$$

Im Falle nicht vernachlässigbarer magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen Nanopartikeln führt dieselbe Betrachtungsweise zu einem ähnlichen Ergebnis:

$$F_{str} = \frac{1}{2}f\mu_0 M^2 \alpha_z^2 \quad (2.10)$$

Hierbei ist f ein Füllfaktor, der den Unterschied einzelner, separierter Nanopartikel zu einer geschlossenen Schicht berücksichtigt [14].

2.1.3. Effektive Anisotropie und Blocking-Temperatur

Neben der magnetokristallinen Anisotropie im Volumen ist insbesondere bei Nanopartikeln mit hohem Oberflächenanteil auch die sog. *Oberflächenanisotropie* zu berücksichtigen, die durch den Bruch der lokalen Symmetrie verursacht wird [16,17]. In Abbildung 2.3 ist die Oberfläche eines abgeschnittenen Oktaeders (Kuboktaeders) zu sehen. Diese Oberfläche entspricht gemäß WULFFS Theorem der Form von Nanopartikeln einer fcc-Struktur im Gleichgewichtszustand. Diese Oberfläche besteht aus acht (111)- und sechs (100)-Facetten und entsprechend Kanten zwischen (111)- und (111)-Facetten sowie zwischen (111)- und (100)-Facetten. Die Atome an den Kanten, Ecken und in den verschiedenen Facetten haben unterschiedliche Koordinationszahlen und -richtungen zu ihren nächsten Nachbarn. Dies führt zu unterschiedlichen Oberflächenanisotropien und *Stufenanisotropien*. Diese Beiträge zusammen mit Abweichungen von einer perfekt symmetrischen Gestalt summieren sich zu einer effektiven Anisotropie, die in erster Näherung als uniaxial angenommen werden kann. Dies alles und eine evtl. nicht vernachlässigbare Wechselwirkung der Partikel untereinander wird zusammengefasst beschrieben durch einen effektive Anisotropiekonstante K_{eff} , für die gilt:

$$\Delta E = V K_{eff} \quad (2.11)$$

Ist die thermische Energie $k_B T$ größer als die durch die effektive Anisotropie verursachte Energiebarriere ΔE , so ist die Richtung der Magnetisierung eines Partikels nicht mehr an die Aniso-

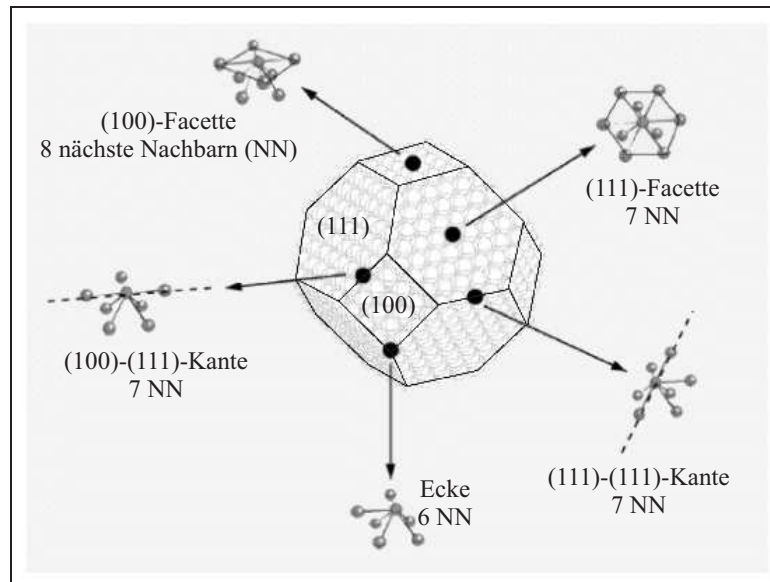


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der verschiedenen Positionen der Atome an der Oberfläche eines perfekten abgeschnittenen Oktaeders (Kuboktaeders) mit acht (111)- und sechs (100)-Facetten (aus [15]).

tropierichtung gebunden, sondern fluktuiert. Die Zeit τ dieser Fluktuationen der Magnetisierung folgt einem ARRHENIUS-Gesetz:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{\Delta E}{k_B T} \right] = \tau_0 \exp \left[\frac{K_{eff} V}{k_B T} \right] \quad (2.12)$$

Die charakteristische Zeit τ_0 liegt für Nanopartikel im Bereich 10^{-12} s bis 10^{-9} s [18,19]. Ist das Zeitfenster der Messmethode größer als τ , so reagiert eine Probe ferromagnetischer Partikel selbst unterhalb der CURIE-Temperatur im Magnetfeld wie ein Paramagnet. Aufgrund des großen magnetischen Moments pro Partikel von einigen $1000\mu_B$, nennt man dieses Phänomen *Superparamagnetismus*. Ist das Zeitfenster kleiner als τ , sind diese Fluktuationen nicht messbar und die Probe erscheint *ferromagnetisch geblockt*. Bei temperaturabhängigen Messreihen nennt man die Grenztemperatur, oberhalb derer Superparamagnetismus auftritt, die *Blocking-Temperatur*, T_B . Diese ist keine Materialkonstante, sondern hängt auch vom Zeitfenster der Messmethode ab. Abbildung 2.4 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Fluktuationszeit τ für drei verschiedene Werte der Anisotropie. Ist das Zeitfenster der Messmethode bekannt, so lässt sich daraus direkt die Blocking-Temperatur ablesen: Z.B. für $\tau = \tau_0 = 10^2$ s ergeben sich Blocking-Temperaturen von $T_{B1} \approx 8$ K, $T_{B5} \approx 38$ K, $T_{B10} \approx 76$ K für $K_{eff} = 1 \times 10^5$ J/m³, $K_{eff} = 5 \times 10^5$ J/m³ bzw. $K_{eff} = 10 \times 10^5$ J/m³.

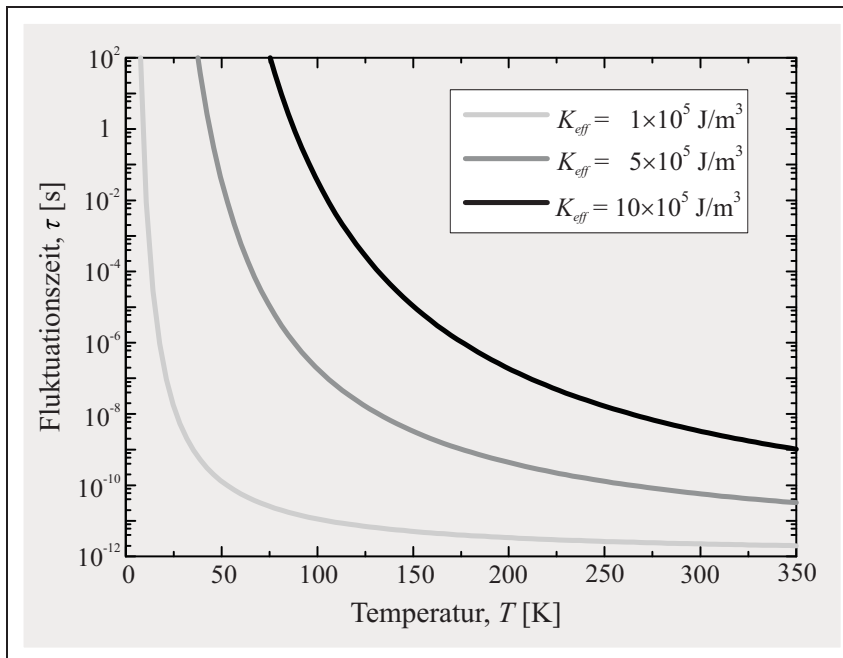


Abbildung 2.4: Zeitskala der Fluktuationen der Magnetisierung in Abhängigkeit der Temperatur für drei verschiedene Werte der effektiven Anisotropie K_{eff} . Als Volumen wurde eine Kugel des Durchmessers $d = 4$ nm angenommen, die charakteristische Zeit beträgt $\tau_0 = 10^{-12}$ s.

Oberhalb der Blocking-Temperatur folgt die Magnetisierung einer Probe identischer Nanopartikel der LANGEVIN-Funktion:

$$M = M_s L[x] = \coth[x] - \frac{1}{x}, \quad x = \frac{M_s V B}{k_B T} \quad (2.13)$$

Für kleine Magnetfelder, d.h. $x \ll 1$, lässt sich der Kotangens hyperbolicus in eine TAYLORreihe entwickeln: $\coth[x] = \frac{1}{x} + \frac{1}{3}x - \dots$ und Gleichung (2.13) lässt sich genähert schreiben als:

$$M = M_s \frac{x}{3} \quad (2.14)$$

Für Temperaturen unterhalb der Blocking-Temperatur hängt die Magnetisierung von der Vorgeschichte der Probe ab. Genauer: ob diese in einem angelegten Magnetfeld gekühlt (*field cooled*, FC) oder ohne ein äußeres Magnetfeld eingekühlt (*zero-field cooled*, ZFC) wurde. Die Magnetisierung wird in diesen beiden Fällen beschrieben durch [20,21]:

$$M_{FC}^{bl} = \frac{M_s^2 V}{3k_B T_B} B \quad \text{bzw.} \quad M_{ZFC}^{bl} = \frac{M_s^2}{3K_{eff}} B \quad (2.15)$$

Eine reale Probe besteht allerdings nicht aus identischen Nanopartikeln, sondern aus Partikeln mit einer Volumenverteilung $D(V)$, die auch eine Verteilung der Blocking-Temperatur bewirkt. Damit ergibt sich aus den Gleichungen (2.14) und (2.15) die Temperaturabhängigkeit der Magnetisierung einer realen Partikelprobe in kleinen Magnetfeldern [20,22]:

$$M = \frac{M_s^2 B}{3k_B T} \frac{1}{N} \int_0^{V_L} V^2 D(V) dV + \frac{M_s^2 B}{3K_{eff}} \frac{1}{N} \int_{V_L}^{\infty} V D(V) dV \quad (2.16)$$

Dabei ist $V_L = \frac{k_B T}{K_{eff}} \ln \frac{\tau}{\tau_0}$ gemäß Gleichung (2.12) das Grenzvolumen zwischen superparamagnetischen und ferromagnetisch geblockten Nanopartikeln und $N = \int_0^{\infty} V D(V) dV$ eine Normierungskonstante.

Die Sättigungsmagnetisierung M_s sowie die effektive Anisotropie K_{eff} sind ebenfalls temperaturabhängig [23,24,25], was besonders bei Temperaturen in der Nähe der CURIE-Temperatur berücksichtigt werden muss.

Abbildung 2.5 zeigt Simulationen dreier ZFC-Magnetisierungskurven unter Benutzung der Gleichung (2.16) für Systeme mit verschiedenen Werten der effektiven Anisotropie K_{eff} . Als Zeitfenster wurde $\tau = 10^2 \text{ s}$ gesetzt, wie es z.B. für die Magnetometrie mittels eines supraleitenden Quanteninterferometers (*superconducting quantum interference device*, SQUID) der Fall ist, die angenommenen Volumenverteilung liegt um den Wert für eine Kugel des Durchmessers $d = 4 \text{ nm}$ mit einer Standardabweichung $\sigma = 0.45$. Die Blocking-Temperaturen, die man für ein Ensemble identischer Partikel ($\sigma = 0$) erhält, sind in Abbildung 2.5 markiert (vgl. auch

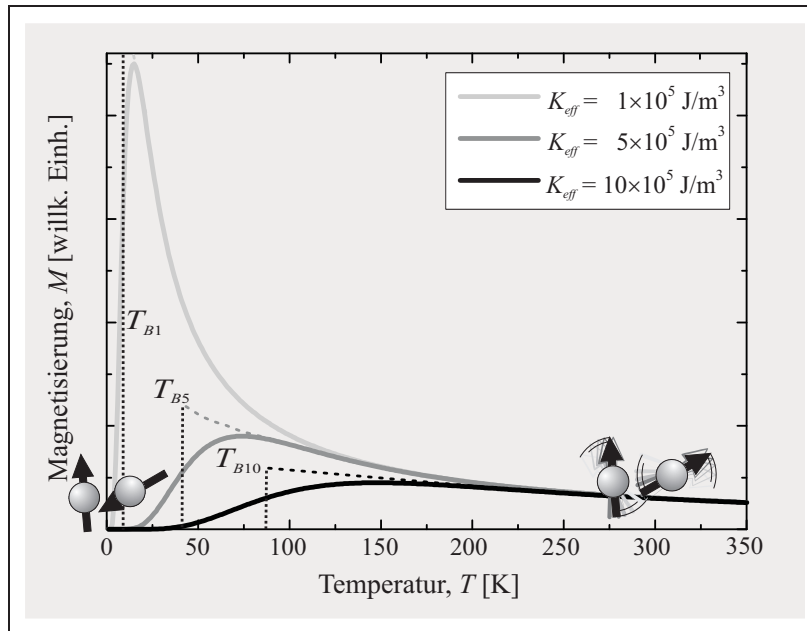


Abbildung 2.5: Simulation einer ZFC-Magnetisierungskurve für drei verschiedene (temperaturunabhängige) Werte der effektiven Anisotropie K_{eff} . Die verwandte Volumenverteilung hat eine Standardabweichung von $\sigma = 0.45$ um das mittlere Volumen, das dem einer Kugel des Durchmessers $d = 4\text{nm}$ entspricht, die charakteristische Zeit beträgt $\tau_0 = 10^{-12}\text{s}$, das Zeitfenster $\tau = 10^2\text{s}$.

Abb. 2.4). Es ist deutlich erkennbar, dass für eine endliche Volumenverteilung die Blocking-Temperatur nicht –wie häufig in der Literatur zu lesen– mit der Temperatur $T_{M\text{max}}$ übereinstimmt, bei der die Magnetisierung maximal ist, sondern kleiner ist. Je breiter die Volumenverteilung ist, desto größer wird der Unterschied $T_B/T_{M\text{max}}$. Dieser Quotient ist unabhängig von weiteren Parametern wie z.B. der effektiven Anisotropie, dem mittleren Volumen o.ä.

Die Berechnung solcher Magnetisierungskurven und das Anpassen an experimentelle Daten ist eine Möglichkeit die effektive Anisotropie zu bestimmen, die dabei als Anpassungs-Parameter dient. Da die Größenverteilung ebenfalls Einfluss auf die Lage des Maximums und auf die Form der ZFC-Magnetisierungskurve hat, muss diese bekannt sein. Keine Übereinstimmung zwischen Experiment und errechneten Werten kann erreicht werden, wenn die Magnetisierung in hohen Magnetfeldern gemessen wird, sodass die Bedingung $\mu B \ll k_B T$ nicht mehr erfüllt ist, und/oder die Partikel eine starke Wechselwirkung untereinander haben.

2.2. Magnetische Resonanz

2.2.1. Paramagnetische Resonanz

Bei der Paramagnetischen Resonanz werden nicht wechselwirkende paramagnetische Atome in einem Festkörper betrachtet (*verdünnter Paramagnet*). Durch Anlegen eines statischen Magnetfeldes H_0 in z -Richtung wird diese Raumrichtung ausgezeichnet und dient als Quantisierungsachse. Zur Wechselwirkung der magnetischen Momente untereinander (Spin-Bahn-Kopplung) kommt nun noch die mit dem externen Magnetfeld, die zu einer Energieaufspaltung proportional zum statischen Magnetfeld führt und ZEEMAN-Effekt genannt wird:

$$E_{j_z} = \mu_B \mu_0 H_0 g j_z = \mu_B B_0 g j_z \quad (2.17)$$

Dabei ist g der sog. g -Faktor und j_z Eigenwert zur z -Komponente des Gesamtdrehimpuls-Vektoroperators. In einem magnetischen Resonanz-Experiment werden Übergänge zwischen diesen Energieniveaus angeregt durch eine senkrecht zum statischen Magnetfeld eingestrahlte elektromagnetische Mikrowelle der Energie $\hbar\omega$. Mit der Auswahlregel $\Delta j_z = \pm 1$ ergibt sich die Bedingung für die Absorption:

$$\hbar\omega = g\mu_B B_0 \Leftrightarrow \omega = g \frac{\mu_B}{\hbar} B_0 = \gamma B_0 \quad (2.18)$$

mit $\omega = 2\pi\nu$ und dem magnetogyrischen Verhältnis $\gamma = g\mu_B/\hbar$ ¹.

Im Folgenden wird der Vorgang der Absorption detaillierter beschrieben. Da die Zahl der beteiligten Spins sehr groß ist und in der Größenordnung 10^{10} bis 10^{14} liegt, ist aufgrund des Korrespondenzprinzips eine klassische Betrachtungsweise der magnetischen Gesamtmoments ausreichend [26].

Demnach erfährt das magnetische Moment in einem Magnetfeld H_0 entlang der z -Richtung ein Drehmoment gemäß

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = -\vec{\mu} \times \mu_0 \gamma \vec{H}_0 = \vec{\omega}_L \times \vec{\mu} \quad (2.19)$$

mit $\vec{\omega}_L = \gamma\mu_0(0, 0, H_0)^T$. Diese Gleichung beschreibt die Drehung des magnetischen Moments um die Richtung des Magnetfeldes mit der LARMOR-Frequenz ω_L .

Zur Vereinfachung der weiteren mathematischen Behandlung und zur Veranschaulichung soll die Bewegung des magnetischen Moments in einem mit der Frequenz Ω rotierenden Koordinatensystem mit den Einheitsvektoren $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ betrachtet werden, das beschrieben wird durch:

$$\frac{d}{dt}\vec{e}_i = \vec{\Omega} \times \vec{e}_i \quad (2.20)$$

¹gelegentlich findet man in der Literatur auch die Definition von γ mit negativem Vorzeichen. Dann ist entsprechend $|\gamma|$ zu verwenden.

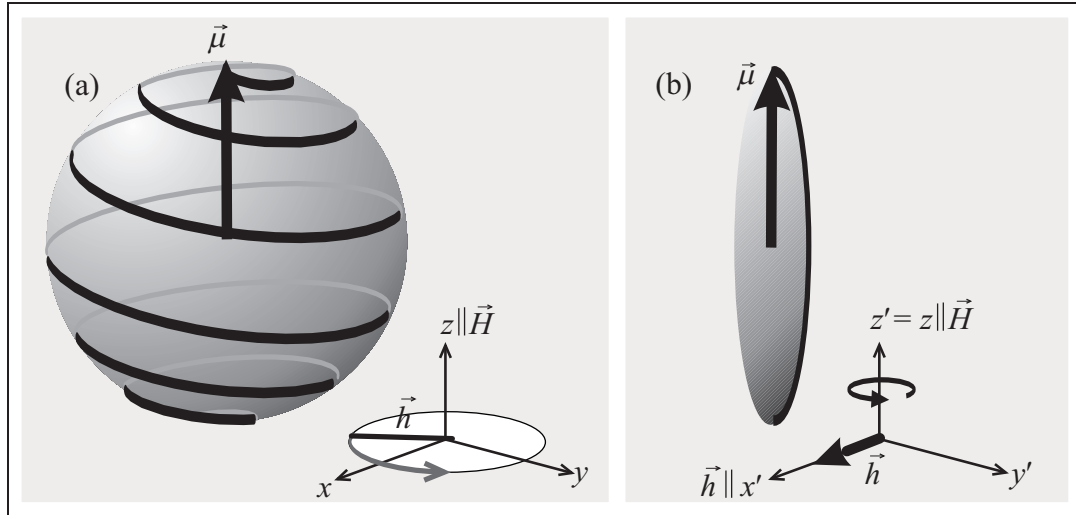


Abbildung 2.6: Präzession des magnetischen Moments im Resonanzfall im Laborsystem (a) und im Koordinatensystem, das mit $\vec{\Omega} = \vec{\omega}_L$ rotiert (b).

Die Ableitung des magnetischen Moments lässt sich dann mithilfe der Produktregel schreiben als

$$\frac{d}{dt}\vec{\mu} = \frac{\delta}{\delta t}\vec{\mu} + \vec{\Omega} \times \vec{\mu}, \quad (2.21)$$

wobei $\frac{\delta}{\delta t}\vec{\mu} = \vec{e}_x \frac{d}{dt}\mu_x + \vec{e}_y \frac{d}{dt}\mu_y + \vec{e}_z \frac{d}{dt}\mu_z$ die zeitliche Ableitung des magnetischen Moments im rotierenden Koordinatensystem bezeichnet. Gleichsetzen der Gleichungen (2.19) und (2.21) liefert die Bewegungsgleichung im rotierenden Koordinatensystem

$$\frac{\delta}{\delta t}\vec{\mu} = (\vec{\omega}_L - \vec{\Omega}) \times \vec{\mu} \quad (2.22)$$

Für den Resonanzfall $\vec{\Omega} = \vec{\omega}_L$ ist $\vec{\mu}$ demnach stationär im rotierenden Koordinatensystem.

Nun soll zusätzlich eine linear polarisierte elektromagnetische Mikrowelle senkrecht zum statischen Feld eingestrahlt werden, deren magnetische Feldkomponente \vec{b}_{rf} mit dem magnetischen Moment wechselwirkt. Formal kann \vec{b}_{rf} in zwei entgegengesetzt zirkular polarisierte Wellen zerlegt werden. Nur eine dieser Komponenten hat den gleichen Umlaufsinn wie das präzedierende magnetische Moment, die andere hat den entgegengesetzten und ist daher vernachlässigbar. Die Gleichung (2.22) muss daher um einen weiteren Term erweitert werden.

$$\frac{\delta}{\delta t}\vec{\mu} = (\vec{\omega}_L - \vec{\Omega} + \vec{\omega}_{rf}) \times \vec{\mu} \quad (2.23)$$

Die drei darin enthaltenen Gleichungen für die einzelnen Komponenten lauten:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t}\mu_x &= -(\omega_L - \Omega)\mu_y \\ \frac{\delta}{\delta t}\mu_y &= (\omega_L - \Omega)\mu_x + \omega_{rf}\mu_z \\ \frac{\delta}{\delta t}\mu_z &= \omega_{rf}\mu_y \end{aligned} \quad (2.24)$$

Dadurch wird deutlich, dass im Resonanzfall $\vec{\Omega} = \vec{\omega}_L$ allein die Rotation um \vec{b}_{rf} beobachtet werden kann mit der Frequenz $\omega_{rf} = \gamma b_{rf}$. Dies ist auch in Abbildung 2.6 (b) dargestellt. Die Energie, die dafür benötigt wird, das magnetische Moment aus der Richtung parallel zu H_0 herauszudrehen, kommt dabei aus dem Strahlungsfeld der elektromagnetischen Welle.

Im Laborsystem bewegt sich das magnetische Moment spiralförmig, wobei der Betrag konstant bleibt (Abb. 2.6 (a)).

2.2.2. Ferromagnetische Resonanz

Im Gegensatz zur Paramagnetischen Resonanz quasi-freier Atome muss bei der Resonanz in einem Ferromagneten, der sog. Ferromagnetischen Resonanz (FMR), die starke Austauschkopplung berücksichtigt werden. Diese führt ebenso wie die Anisotropie, die in Abschnitt 2.1 behandelt wurde, zu einem starken internen Feld innerhalb der Probe. Das Austauschfeld $\vec{B}_{ex} = \mu_0 \vec{H}_{ex}$ ist in der Molekularfeld-Näherung proportional zur Verkippung benachbarter Spins ($\propto \nabla^2 \vec{M} = \Delta \vec{M}$) und gegeben durch

$$\vec{B}_{ex} = \frac{2A}{M_s^2} \Delta \vec{M} = \frac{D}{M_s} \Delta \vec{M} \quad (2.25)$$

mit der Austausch-Steifigkeit A und der Spinwellen-Steifigkeit $D = 2A/M_s$.

Die Gleichung (2.19) muss zusätzlich zu einem Anisotropieterm \vec{H}_a also auch um einen Austauschterm \vec{H}_{ex} erweitert werden, sodass sich mit der Einführung eines effektiven Feldes $\vec{H}_{eff} = \vec{H}_0 + \vec{H}_a + \vec{H}_{ex} + \vec{h}_{rf}$ für die Magnetisierung folgende Bewegungsgleichung ergibt:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\vec{M} \times \mu_0 \gamma \vec{H}_{eff} = -\vec{M} \times \gamma \vec{B}_{eff} \quad (2.26)$$

Diese Gleichung wird als ungedämpfte LANDAU-LIFSCHITZ-(LL-)Gleichung bezeichnet. Analog zur Paramagnetischen Resonanz lässt sich auch hier die Resonanzbedingung formulieren:

$$\omega/\gamma = B_{eff} \quad (2.27)$$

Einen Ausdruck für das effektive Feld B_{eff} findet man durch Ableiten der Freien Energiedichte [28]:

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M \sin[\theta]} \sqrt{F_{\theta\theta} F_{\varphi\varphi} - F_{\theta\varphi}^2}, \quad (2.28)$$

wobei $F_{i,j}$ die Ableitung nach dem Winkel i, j kennzeichnet. Diese Gleichung beschreibt nicht den Resonanzfall für $\theta = 0$, da sie die ersten Ableitungen der Freien Energiedichte vernachlässigt, und wurde daher 1988 von L. BASELGIA et al. erweitert [29]:

$$\frac{\omega}{\gamma} = \frac{1}{M} \sqrt{F_{\theta\theta} \left(\frac{F_{\varphi\varphi}}{\sin^2[\theta]} + \frac{\cos[\theta]}{\sin[\theta]} F_{\theta} \right) - \left(\frac{F_{\theta\varphi}}{\sin[\theta]} - \frac{\cos[\theta]}{\sin[\theta]} \frac{F_{\varphi}}{\sin[\theta]} \right)^2} \quad (2.29)$$

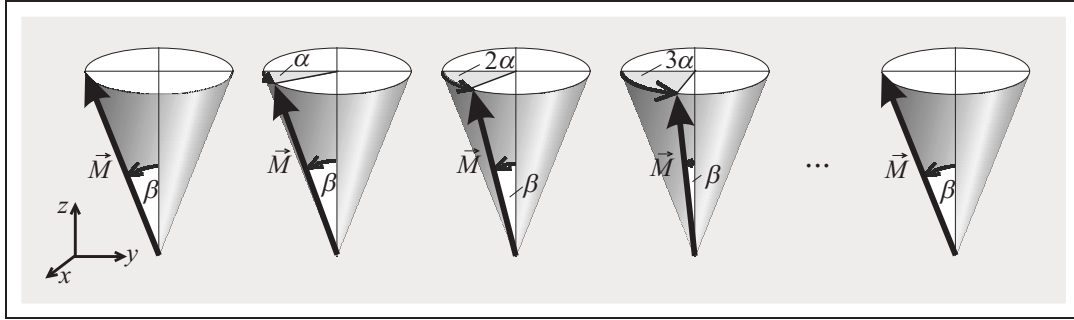


Abbildung 2.7: Spinwelle, die sich senkrecht zum angelegten Magnetfeld in y -Richtung ausbreitet. Die Richtung des Magnetfeldes ist entlang der z -Richtung.

Im Grundzustand des Systems sind alle Spins aufgrund der Austauschwechselwirkung im Ferromagneten auch während der Präzession um \vec{H}_{eff} parallel ausgerichtet ($\Delta\vec{M} = \vec{0}$). Das ist die sog. uniforme Mode. Durch das Feld der eingestrahnten elektromagnetischen Welle kann es jedoch zur Anregung langwelliger Spinwellen (Magnonen) kommen. Dabei sind benachbarte Spins jeweils um einen Winkel α relativ zueinander verkippt (Abb. 2.7). Sind dabei die Spins an der Oberfläche durch die Anisotropie in eine Richtung gezwungen (*surface pinning*), so kann es zur Anregung von stehenden Spinwellen kommen, deren mögliche Wellenvektoren $\vec{k}_n \parallel \vec{H}_{eff}$ durch die Randbedingung $k_n = n\frac{\pi}{d}$ mit $n \in \mathbb{N}$ entlang der Schichtdicke d gegeben sind.

In diesem Fall lässt sich die für kleine Auslenkungen des Winkels β und für kleine Winkeldifferenzen α zwischen benachbarten Spins die Präzessionsfrequenz um das Austauschfeld schreiben als [27]

$$\omega_n = \gamma D k^2 = \gamma D \frac{\pi^2}{d^2} n^2. \quad (2.30)$$

Diese Anregungen, sog. Spinwellenresonanzen, können jedoch nur für genügend große Schichtdicken d stattfinden, d.h. Schichtdicken im Bereich der Austauschlänge λ_{ex} oder größer, da sonst die Austauschwechselwirkung nicht überwunden werden kann.

Aus Abbildung 2.7 ist sofort ersichtlich, dass das Erzeugen eines Magnons mit $k \neq 0$ auf Kosten eines Magnons mit $k = 0$ die z -Komponente des magnetischen Moments konstant lässt. Es gilt nach [30]

$$\mu_z = |\mu| - g\mu_B \sum_k n_k. \quad (2.31)$$

Hierbei ist n_k die Anzahl der Magnonen mit der Wellenzahl k . Da sich allerdings die Summe der x - und y -Komponenten verringert, verringert sich durch die Erzeugung eines Magnons mit $k \neq 0$ der Betrag des magnetischen Moments, für das gilt [30]:

$$|\mu| = |\mu| - g\mu_B \sum_{k \neq 0} n_k. \quad (2.32)$$

Da die Intensität der Absorption –wie im nächsten Abschnitt gezeigt werden wird– proportional zu $|\mu|$ ist, ist diese für die Spinwellenresonanzen kleiner als bei der Absorption durch die

uniforme Mode. Die Resonanzgleichung 2.28 muss für den Fall des Auftretens von Spinwellen ebenfalls modifiziert werden und man erhält [31]:

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right) = \left(\frac{1}{M \sin^2[\theta]} F_{\varphi\varphi} + Dk^2\right) \left(\frac{1}{M} F_{\theta\theta} + Dk^2\right) - \left(\frac{1}{M \sin[\theta]} F_{\theta\varphi}\right)^2 \quad (2.33)$$

2.2.3. Dämpfung und Linienbreite

Alle Herleitungen wurden bislang unter der Annahme gemacht, dass die Präzession des magnetischen Moments um die Richtung des effektiven Magnetfeldes ungedämpft ist, sich also niemals parallel zum angelegten Feld ausrichtet. Bei einer Absorptionsmessung der Mikrowelle erhielt man so einen δ -Peak, wenn die Resonanzbedingung erfüllt ist. Wird das magnetische Moment aber aus seiner Gleichgewichtslage zur Zeit $t_0 = 0$ ausgelenkt, so relaxiert es exponentiell ins Gleichgewicht zurück bzw. in eine neue Gleichgewichtslage. Ein Ansatz zur phänomenologischen Beschreibung der Dämpfung wurde bereits 1935 von L. D. LANDAU und J. M. LIFSCHITZ vorgeschlagen:

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\vec{M} \times \gamma \vec{B}_{eff} - \frac{\lambda}{M_s^2} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) \quad (2.34)$$

Dabei wurde die ungedämpfte LL-Gleichung (2.26) um einen Term mit der Dämpfungskonstanten λ erweitert. In Abbildung 2.6 ist die Bewegung der Magnetisierung, wie sie mit der LL-Gleichung beschrieben wird, skizziert. Da der Betrag der Magnetisierung hierbei konstant bleibt, bewegt sich die Spitze des Magnetisierungs-Vektors entlang einer Spiralbahn auf einer Kugeloberfläche. Der Dämpfungsterm bewirkt ein rücktreibendes Moment in Richtung der Quantisierungsachse, sobald keine Anregung von außen mehr stattfindet. Diese Form der Dämpfung liefert allerdings für große Dämpfungen ($\lambda \rightarrow \infty$) falsche Ergebnisse: Wie man leicht sieht, gilt $d\vec{M}/dt \rightarrow -\infty$ für $\lambda \rightarrow \infty$, was physikalisch nicht sinnvoll ist.

Eine Modifizierung dieser Gleichung wurde 1955 von T. L. GILBERT vorgeschlagen. Dabei wird ein Dämpfungsterm proportional zu $d\vec{M}/dt$ eingeführt, was der viskosen Dämpfung in der Mechanik entspricht.

$$\frac{d}{dt} \vec{M} = -\vec{M} \times \gamma \vec{B}_{eff} + \frac{\eta}{M_s} \left(\vec{M} \times \frac{d}{dt} \vec{M} \right) \quad (2.35)$$

mit der dimensionslosen Dämpfungskonstanten η .

Diese Gleichung, die sog. GILBERT-Gleichung, lässt sich auf die gleiche Form wie die LL-Gleichung bringen. Dafür wird Gleichung (2.35) von links vektoriell mit \vec{M} multipliziert und

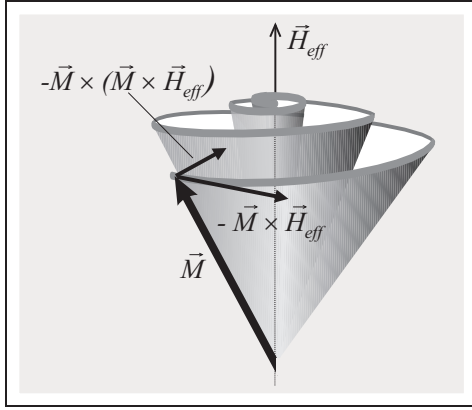


Abbildung 2.8: Bewegung des Magnetisierungsvektors im angelegten Magnetfeld unter Berücksichtigung einer Dämpfung gemäß der LL-Gleichung.

man erhält mit Hilfe der Vektorproduktregel ²:

$$\begin{aligned}\vec{M} \times \frac{d\vec{M}}{dt} &= -\gamma \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) + \frac{\eta}{M_s} \vec{M} \left(\vec{M} \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} \right) - \frac{\eta}{M_s} \frac{d\vec{M}}{dt} (\vec{M} \cdot \vec{M}) \\ &= -\gamma \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) - \eta M_s \frac{d\vec{M}}{dt}\end{aligned}\quad (2.36)$$

Dabei wurde verwandt, dass $\vec{M} \perp \frac{d\vec{M}}{dt}$ ist. Einsetzen in Gleichung (2.35) liefert:

$$\begin{aligned}\frac{d\vec{M}}{dt} &= -\gamma (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) + \frac{\eta}{M_s} \left(-\gamma \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) - \eta M_s \frac{d\vec{M}}{dt} \right) \\ \Leftrightarrow \frac{d\vec{M}}{dt} &= -\frac{\gamma}{1 + \eta^2} (\vec{M} \times \vec{B}_{eff}) - \frac{\gamma \eta}{M_s (1 + \eta^2)} \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{B}_{eff})\end{aligned}\quad (2.37)$$

Diese Gleichung ist auch als LANDAU-LIFSCHITZ-GILBERT-(LLG-) Gleichung bekannt und liefert auch für große Dämpfungen plausible Ergebnisse, denn für $\eta \rightarrow \infty$ gilt $d\vec{M}/dt \rightarrow \vec{0}$. Für kleine Dämpfungen ($\eta \rightarrow 0$) entspricht die LLG-Gleichung der LL-Gleichung [32].

Dieser Ansatz beschreibt nur phänomenologisch Dämpfungsmechanismen, die den Betrag der Magnetisierung konstant lassen, was in Abbildung (2.8) schematisch dargestellt ist.

Mittlerweile ist die Spin-Bahn-Kopplung als Hauptursache für diese Dämpfung anerkannt. Dabei wird im einfachsten Modell angenommen, dass die Bewegung des Bahnmoments, das an die Spinpräzession gekoppelt ist, durch Phononen gestört wird und nicht mehr phasengleich folgen kann, was eine Dämpfung bedeutet. V. KAMBERSKÝ zeigte, dass die Dämpfung dabei proportional zum Quadrat der Spin-Bahn-Kopplungskonstanten ξ ist [33]:

$$\eta^2 \propto \gamma^2 (\Delta g)^2 \xi^2. \quad (2.38)$$

Dabei ist Δg die Abweichung des g-Faktors vom Wert des freien Elektrons $g \approx 2.0023$.

In einer realen Probe sorgt die Anisotropie für eine Abhängigkeit dieser GILBERT-Dämpfung von der Richtung des Magnetfelds bezogen auf die Probenorientierung. Ausgehend von der

²Das doppelte Vektorprodukt kann berechnet werden gemäß $\vec{a} \times (\vec{b} \times \vec{c}) = \vec{b}(\vec{a} \cdot \vec{c}) - \vec{c}(\vec{a} \cdot \vec{b})$

Beschreibung der Winkelabhängigkeit dieses Beitrags zur Linienbreite durch die Ableitungen der freien Energiedichte [34], lässt sich die Winkelabhängigkeit genähert darstellen gemäß [35]:

$$\Delta B_{1/2}^G(\theta, \omega) = \frac{\eta\omega}{\gamma \cos[\theta_M - \theta_H]} \quad \text{bzw.} \quad \Delta B_{1/2}^G(\varphi, \omega) = \frac{\eta\omega}{\gamma \cos[\varphi_M - \varphi_H]}. \quad (2.39)$$

Dabei bezeichnen die Winkel mit dem Index M die der Magnetisierungsrichtung und H die des externen Magnetfeldes. Diese sind nicht identisch bei Auftreten einer Anisotropie. In der Nähe der schweren Richtung zieht das externe Magnetfeld die Richtung der Magnetisierung hinter sich her, was in der Literatur auch als *Field-Dragging-Effekt* bekannt ist [36].

Ein anderer Ansatz wurde von F. BLOCH und N. BLOEMBERGEN vorgeschlagen [37,38]. Dabei wird die Dämpfung in den Gleichungen (2.25) durch die Relaxationszeiten t_1 und t_2 berücksichtigt:

$$\begin{aligned} \frac{\delta}{\delta t} \mu_x &= -(\omega_L - \Omega)\mu_y - \frac{\mu_x}{t_2} \\ \frac{\delta}{\delta t} \mu_y &= (\omega_L - \Omega)\mu_x + \gamma h \mu_z - \frac{\mu_y}{t_2} \\ \frac{\delta}{\delta t} \mu_z &= \gamma h \mu_y - \frac{\mu_z - \mu_z(0)}{t_1} \end{aligned} \quad (2.40)$$

Dies sind die sog. BLOCH-BLOEMBERGEN-Gleichungen, die ursprünglich für die Kernspinresonanz hergeleitet wurden. t_1 wird als Spin-Gitter- oder longitudinale Relaxationszeit bezeichnet, da sie die Rückkehr ins Gleichgewicht über Energiedissipation ins Gitter charakterisiert. Das heißt, ein Magnon mit $k = 0$ wird vernichtet und kein anderes erzeugt. Aus den Gleichungen (2.32) und (2.31) lässt sich ablesen, dass -wie in der Beschreibung durch L. D. LANDAU, J. M. LIFSCHITZ und T. J. GILBERT- sich nicht der Betrag des magnetischen Moments, wohl aber dessen z -Komponente ändert. Da diese längs der Quantisierungsachse liegt, wird t_1 deshalb auch *longitudinale* Relaxationszeit genannt. Die zeitliche Änderung des magnetischen Moments nach einer Störung aus dem Gleichgewicht folgt dabei einem Exponentialgesetz:

$$\mu_z(t) = |\mu| (1 - \exp[-t/t_1]) \quad (2.41)$$

Dieser exponentielle Abfall der z -Komponente in der Zeit entspricht nach FOURIER-Transformation³ im Frequenzraum:

$$\begin{aligned} \tilde{\mu}_z(\omega) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} |\mu| \frac{t_1}{1 + t_1^2(\omega - \omega_{res})^2} \\ \Leftrightarrow \sqrt{2\pi} \frac{\tilde{\mu}_z(\omega)}{|\mu|} &= \frac{\left(\frac{1}{t_1}\right)^3}{\left(\frac{1}{t_1}\right)^2 + (\omega - \omega_{res})^2} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Diese Gleichung beschreibt eine Versiera der AGNESI um $x = (\omega - \omega_{res})$, einen Spezialfall

³ $\tilde{f}(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \exp[-i\omega t] f(t) dt$

der LORENTZ-Kurve. Ihre allgemeine Form lautet [39] $y = \frac{a^3}{a^2 + x^2}$ und sie beschreibt eine Kurve mit einer Asymptote $y = 0$, einem Maximum bei $(0, a)$ und Wendepunkten bei $(\pm \frac{a}{\sqrt{3}}, \frac{3a}{4})$. Die Halbwertsbreite beträgt $2a$ und die Fläche unter der Kurve $I = \pi a^2$. Ersetzt man nun t_1 durch die Halbwertsbreite $t_1 = \frac{2}{\Delta\omega_{1/2}}$ und multipliziert man die Gleichung (2.42) mit $\frac{\sqrt{2\pi}}{|\mu|} = It_1^2/\pi = \frac{2I}{\Delta\omega_{1/2}}$, ergibt sich:

$$\tilde{\mu}_z(\omega) = \frac{2I}{\pi\Delta\omega_{1/2}} \cdot \frac{1}{1 + (\omega - \omega_{res})^2 / (\frac{1}{2}\Delta\omega_{1/2})^2} \quad (2.43)$$

Betrachtet man nun das Signal für einen Paramagneten nicht als Funktion der Frequenz bei konstantem Magnetfeld, sondern als Funktion des Magnetfeldes bei konstanter Frequenz, wie es häufig experimentell realisiert ist, so erhält man analog:

$$\tilde{\mu}_z(B) = \frac{2I}{\pi\Delta B_{1/2}} \cdot \frac{1}{1 + (B - B_{res})^2 / (\frac{1}{2}\Delta B_{1/2})^2} \quad (2.44)$$

in Übereinstimmung mit [40], wo eine andere Herleitung vorgestellt wird.

Für die Umrechnung der Frequenz-Linienbreite $\Delta\omega$ in eine Magnetfeld-Linienbreite ΔB muss für einen Ferromagneten die allgemeine Form

$$\Delta B_{1/2} = \frac{dB_{res}}{d\omega_{res}} \Delta\omega_{1/2}, \quad (2.45)$$

verwandt werden, da i.a. der Differentialquotient nicht konstant ist.

Die Zeit t_2 beschreibt Prozesse, die auf die Wechselwirkung der Spins untereinander zurückzuführen sind und wird Spin-Spin- oder transversale Relaxationszeit genannt. Ein Beispiel

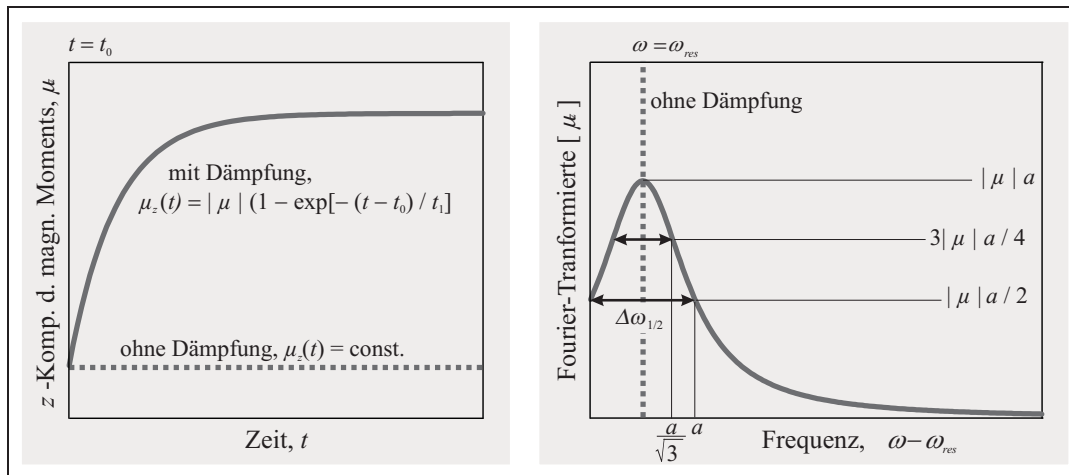
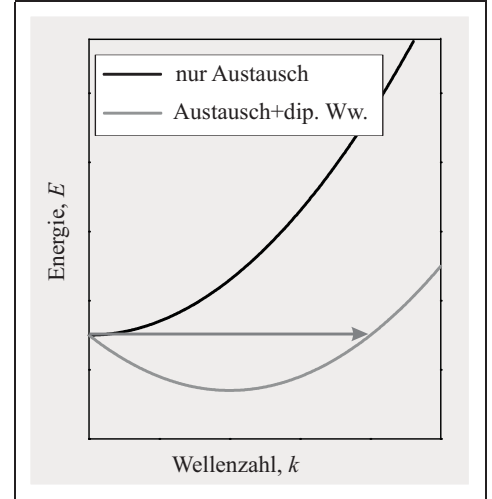


Abbildung 2.9: Zeitabhängigkeit der z-Komponente des magnetischen Moments bei der Präzession ohne und mit Dämpfung (links) sowie die Frequenzabhängigkeit ihrer FOURIER-Transformierten (rechts). Während sich ohne Dämpfung ein δ -Peak in der Frequenz zeigt, wird im Falle endlicher Dämpfung nach der FOURIER-Transformation eine Versiera der AGNESI beschrieben.

Abbildung 2.10: Dispersionsrelation für Magnonen ausgehend von Austausch gekoppelten Spins ohne magnetische Dipol-Dipol- Wechselwirkung (schwarze Linie, $E \propto k^2$,) und mit magnetischer Dipol-Dipol- Wechselwirkung (graue Linie), die für kleine Werte von k dominiert. Der Pfeil kennzeichnet einen möglichen Zerfall eines Magnons mit $k = 0$ in ein Magnon mit $k \neq 0$.



hierfür ist die 2-Magnonen-Streuung. Dabei zerfällt ein Magnon mit $k = 0$ in ein Magnon mit $k \neq 0$, was voraussetzt, dass energetisch entartete Zustände zu dem einen Magnons mit $k = 0$ existieren. Der Zerfall hat zur Folge, dass der Betrag des gesamten magnetischen Moments gemäß Gleichung (2.32) abnimmt. Die z -Komponente bleibt jedoch nach Gleichung (2.31) erhalten, da sich die Gesamtzahl der Magnonen nicht ändert. Die zeitliche Änderung des *transversalen* magnetischen Momentes, also der x - und y -Komponenten folgt wieder einem Exponentialgesetz:

$$\mu_{x,y}(t) = \mu_{x,y}(0) \exp[-t/t_2] \quad (2.46)$$

In Abbildung 2.10 sind zwei Dispersionsrelationen für Magnonen skizziert. Im ersten Fall (schwarze Linie) ist die einzige Kopplung zwischen den Spins die Austauschwechselwirkung. Diese liefert einen positiven Beitrag der proportional zu k^2 ist und somit keine entarteten Zustände zulässt. Diese treten erst dann auf, wenn die langreichweitige magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Spins nicht mehr vernachlässigbar ist (Abb. 2.10, graue Linie), da diese einen negativen linearen Anteil zur Magnonen-Dispersion hinzufügt. Die transversale Relaxation spielt also nur in (relativ zur Austauschlänge) genügend großen Proben eine Rolle. In Nanopartikeln mit Durchmessern von wenigen Nanometern dominiert in der Dispersionsrelation für Magnonen der durch die Austauschwechselwirkung bestimmte quadratische Anteil für alle möglichen Werte von k und es existieren keine entarteten Zustände, d.h. $t_2 \gg t_1$. Für diesen Grenzfall werden die Relaxationszeiten oft zu einer Zeit $\tau = \frac{t_1+t_2}{t_1 t_2}$ zusammengefasst.

Eine ausführliche Darstellung der Relaxationsvorgänge in der Ferromagnetischen Resonanz, insbesondere Zwei- und Vier-Magnonen-Prozesse, ist in [41,42,43] zu finden.

In realen Proben wie z.B. epitaktischen Schichten wird ein weiterer Beitrag der Linienverbreiterung durch die Mosaizität verursacht bzw. auch durch Variationen der lokalen Anisotropiefelder,

der *magnetischen Mosaizität*. Deren Winkelabhängigkeit ist gegeben durch:

$$\Delta B_{1/2}^{mo}(\theta, \varphi) = \left| \frac{\partial B_{res}}{\partial \theta} \right| \Delta \theta + \left| \frac{\partial B_{res}}{\partial \varphi} \right| \Delta \varphi, \quad (2.47)$$

wobei $\Delta \theta$ bzw. $\Delta \varphi$ die Mosaizität senkrecht zur Probenebene bzw. in der Probenebene angibt. Durch winkelabhängige Messungen mit entweder konstantem Polarwinkel oder konstantem Azimut lassen sich diese Mosaizitäten leicht bestimmen. Die Winkelabhängigkeit der Linienverbreiterung aufgrund von Zwei-Magnonen-Streuprozessen kann über die Art des relaxationsprozesses gemacht werden. Nach dem BLOCH-BLOEMBERGEN-Ansatz ist die Frequenzlinienbreite hervorgerufen durch die transversale Relaxationszeit t_2 und bestimmt durch deren Kehrwert. Die Frequenzlinienbreite kann gemäß der Gleichung 2.45 wieder in eine Magnetfeld-Linienbreite umgerechnet werden:

$$\Delta B_{1/2} = \frac{dB_{res}}{d\omega_{res}} \frac{1}{t_2} \quad (2.48)$$

2.3. Röntgenabsorptionsspektroskopie

Bei der Röntgenabsorption werden Elektronen aus den Rumpfniveaus angeregt, deren Bindungsenergien elementspezifisch sind. Für Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen und Platin sind einige dieser Energien und die Bezeichnungen der entsprechenden Absorptionskanten in einer Tabelle auf Seite 145 angegeben.

Elektronen aus höheren Energieniveaus können das Rumpfniveau wieder besetzen unter Emission eines Photons oder über Aussenden eines AUGER-Elektrons⁴. Dabei wird mit zunehmender Ordnungszahl des untersuchten Elements der AUGER-Prozess immer unwahrscheinlicher.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (*x-ray absorption spectroscopy*, XAS) ist ein Oberbegriff für die Nahkantenabsorption (*x-ray absorption near-edge structure*, XANES), welche Auskunft über die unbesetzten elektronische Zustände sowie die chemische Umgebung liefert, die kantenferne Absorptions-Feinstruktur (*extended x-ray absorption fine structure*, EXAFS) zur Bestimmung von Bindungslängen und den magnetischen Röntgen-Zirkulardichroismus (*x-ray magnetic circular dichroism*, XMCD) zur Untersuchung der Magnetisierung mittels zirkular polarisierten Röntgenlichts.

In den nächsten Abschnitten werden die Absorptionsprozesse eines Röntgenphotons durch ein Elektron in einem 2p-Niveau detaillierter beschrieben.

⁴Der AUGER-Effekt oder auch *innerer Photoeffekt* wurde 1926 von P. V. AUGER entdeckt und ist ein strahlungsloser Übergang eines Elektrons in der Elektronenhülle eines Atoms. Die frei werdende Energie wird dabei auf ein anderes Elektron übertragen, das das Atom verlässt.

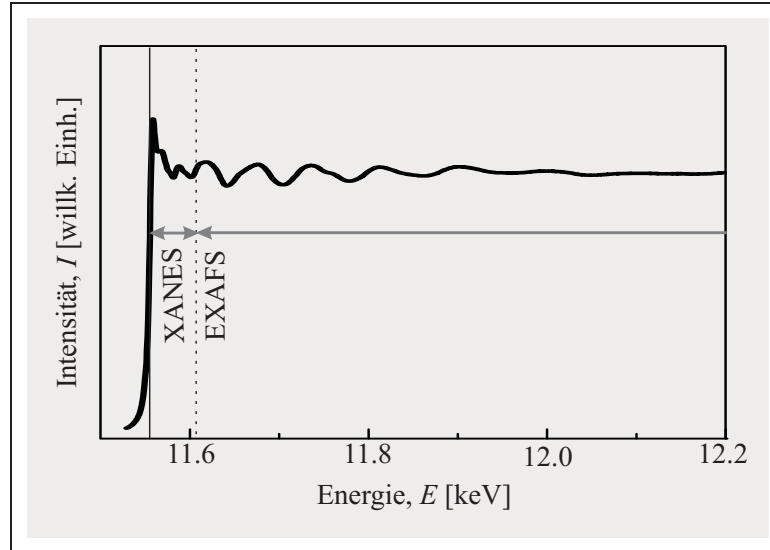


Abbildung 2.11: Röntgenabsorptionsspektrum an der L_3 -Kante des Platins in $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Volumenmaterial. Gekennzeichnet sind die Bereiche der Nahkantenabsorption XANES und der kantenfernen Absorptions-Feinstruktur EXAFS. Die Lage der Absorptionskante bei ca. 11.57 keV ist durch eine durchgezogene Linie markiert.

2.3.1. Nahkantenabsorption (XANES)

Auch in der Röntgenabsorption wird die Intensität des Lichts nach Durchdringen einer Materialschicht der Dicke z durch das LAMBERT-BEER-Gesetz beschrieben:

$$I(E, z) = I_0(E) \exp[-\mu(E) \cdot z] \quad (2.49)$$

Für Energien unterhalb 20 keV ist μ der Photoabsorptionskoeffizient, da hier der Photoeffekt die bestimmende Wechselwirkung zwischen Photonen und den Elektronen ist, die elastische RAYLEIGH-Streuung sowie die inelastische COMPTON-Streuung sind vernachlässigbar [44]. Der Photoabsorptionskoeffizient ist definiert als

$$\mu = P_{fi} / F_{ph} \quad (2.50)$$

mit dem Photonenfluss F_{ph} und der Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit P_{fi} . Letztere kann ausgehend von FERMIS Goldener Regel beschrieben werden als

$$P_{fi} \propto \sum_{f,i} M_{fi}^2 \cdot (1 - n(E_f)) \cdot \delta(\hbar\omega - (E_f - E_i)) \quad (2.51)$$

Dabei ist $(1 - n(E_f))$ die Dichte unbesetzter Endzustände und die Deltafunktion spiegelt die Energieerhaltung bei der Absorption wider. Das Übergangsmatrixelement M_{fi}^2 lautet in Dipolnäherung $M_{fi}^2 = |\langle f | P \vec{A} | i \rangle|^2$, wobei P der Impulsoperator des Elektrons und \vec{A} der elektrische Feldvektor ist, der die Polarisation der anregenden Röntgenstrahlung beinhaltet. Die

Dipol-Näherung ist bei Absorption an den innersten Schalen gerechtfertigt.

Die Stärke der Absorption, d.h. die Zahl der Übergänge, ist also dann maximal, wenn die Energie des Röntgenlichts genau dem energetischen Abstand einer hohen Dichte besetzter Anfangszustände zu einer hohen Dichte unbesetzter Endzustände entspricht. Die erlaubten Übergänge ergeben sich aus den Dipol-Auswahlregeln

$$\Delta m_s = 0, \Delta m_l = \pm 1 \quad (2.52)$$

für die Absorption eines Röntgenphotons der Helizität $+1$ bzw. -1 . Das heißt, der Spin des Elektrons bleibt erhalten, während die Bahndrehimpulsquantenzahl aufgrund der Impulserhaltung erhöht bzw. erniedrigt wird. Die daraus sich ergebende Spinpolarisation der Übergänge bei der Verwendung zirkular polarisierten Lichts, d.h. Photonen einer dominierenden Helizität, kann zum Effekt des Röntgen-Zirkulardichroismus führen, der im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

2.3.2. Magnetischer Röntgen-Zirkulardichroismus (XMCD)

Das aus dem Griechischen stammende Wort *Dichroismus* bedeutet *Zweifarbigkeit*. Im Fall des Röntgen-Zirkulardichroismus bezeichnet es die Abhängigkeit der Absorption zirkular polarisierten Röntgenlichts von der Magnetisierung der Probe wie sie 1975 theoretisch vorhergesagt [45] und erstmals 1987 von G. SCHÜTZ et al. experimentell bestätigt wurde [46].

Im Folgenden soll anhand eines einfachen Zwei-Stufen-Modells dieser Effekt erläutert werden. Wird ein Röntgenphoton der Helizität $+1$ von einem Elektron in einem 2p-Niveau absorbiert, so sind gemäß Gleichung 2.52 folgende Übergänge möglich:

| | | | | | | | | | |
|---------|-----|---------------|----|-----|---------------|----|-----|---------------|---|
| $m_l:$ | 1 | \rightarrow | 2; | 0 | \rightarrow | 1; | -1 | \rightarrow | 0 |
| Anteil: | 60% | | | 30% | | | 10% | | |

Die Anregungswahrscheinlichkeiten sind festgelegt durch die Koeffizienten der Drehimpulsaddition, die CLEBSCH-GORDON-Koeffizienten, und berücksichtigen noch nicht die Zahl der unbesetzten Endzustände, was später diskutiert wird. Diese Anregungen mit den entsprechenden Wahrscheinlichkeiten bedeuten eine Polarisation bezüglich des Drehimpulses, die gleich ist für Anregungen aus den $2p_{3/2}$ - und aus den $2p_{1/2}$ -Niveaus.

In Abbildung 2.12 sind die Übergänge aus den $2p_{3/2}$ -Niveaus und deren Wahrscheinlichkeiten detaillierter skizziert: Unten sind die Ausgangszustände separat für die verschiedenen Quantenzahlen m_j gemäß allen möglichen Kombinationen von m_l mit m_s dargestellt (Notation: $|m_l, m_s\rangle$). Am oberen Rand der Abbildung sind die verschiedenen 3d-Endzustände aufgeführt, bei denen allerdings aus Gründen der Übersichtlichkeit auf eine Sortierung nach den Werten von m_j verzichtet wurde. Die Pfeile kennzeichnen die möglichen Übergänge durch Absorption eines Photons der Helizität $+1$, die Zahlen geben die relative Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs

an, die durch die Dicke des entsprechenden Pfeils auch grafisch kenntlich gemacht ist.

Aus diesen Anregungswahrscheinlichkeiten folgt direkt durch Summation eine Spinpolarisation der Übergänge: 62.5% der angeregten Elektronen aus den $2p_{3/2}$ -Niveaus sind Elektronen mit $m_s = +1/2$ während es nur 37.5% Elektronen mit $m_s = -1/2$ sind. Analoge Betrachtungen für die $2p_{1/2}$ -Niveaus ergeben in diesem Fall 75% mit $m_s = -1/2$ und 25% mit $m_s = +1/2$, d.h. die Spinpolarisation der Anregungen aus den $2p_{1/2}$ -Zuständen hat das umgekehrte Vorzeichen zu der Spinpolarisation aus den $2p_{3/2}$ -Zuständen. Wären die $2p_{1/2}$ - und die doppelt so hoch besetzten $2p_{3/2}$ -Zustände nicht energetisch getrennt, so mittelte sich die Gesamtspinpolarisation zu Null. (Im optischen Bereich ist diese Spinpolarisation auch als FANO-Effekt bekannt [47].) Bei der Betrachtung der Absorption eines Photons mit Helizität -1 gelten alle Betrachtungen analog, aber mit umgekehrten Vorzeichen.

Mit diesen spinpolarisierten Anregungen wird im zweiten Schritt dieses Zwei-Stufen-Modells die Spinpolarisation der unbesetzten 3d-Endzustände, d.h. die Magnetisierungsrichtung, abgefragt. Stimmen die Spinpolarisationen überein, so ergibt sich eine hohe Absorption. Bei Umkehr der Magnetisierungsrichtung oder der Polarisation des einfallenden Röntgenlichts stimmen dann die Polarisationen nicht mehr überein und die Absorption ist geringer. Da die Spinpolarisation der Anregungen aus den $2p_{1/2}$ - und $2p_{3/2}$ -Niveaus verschiedene Vorzeichen trägt, ist das Absorptionsverhalten an der L_2 - und L_3 -Kante bei solchen Änderungen umgekehrt.

In Abbildung 2.13 ist dies wiederum für Photonen mit Helizität $+1$ schematisch dargestellt, d.h. für Anregungen mit positiver Spinpolarisation an der L_3 -Kante: Zur Vereinfachung der Diskussion wird der Fall der magnetischen Sättigung bei $T = 0$ betrachtet und die Endzustände für jeweils eine Spinrichtung sind vollbesetzt. Im linken Bild ist die Spinpolarisation der unbesetzten Endzustände auch positiv und die Übergänge finden mit der Wahrscheinlichkeit w_1 statt.

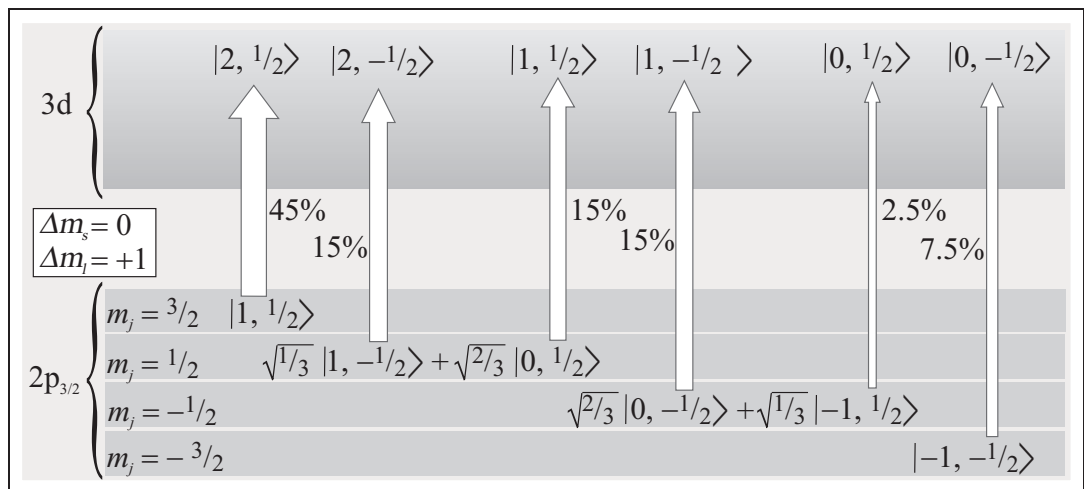


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Übergänge aus den $2p_{3/2}$ -Niveaus in $3d$ -Zustände und deren Anregungswahrscheinlichkeiten.

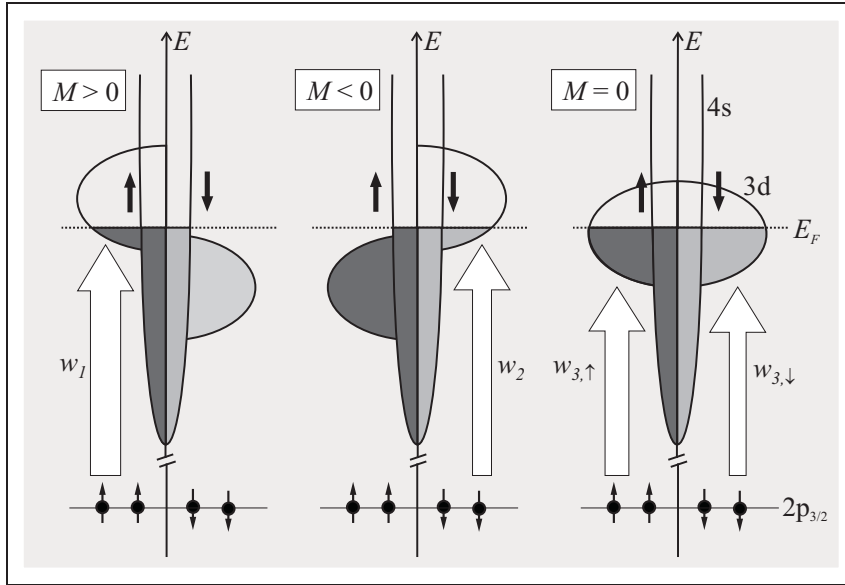


Abbildung 2.13: Zur Erklärung des Auftretens des XMCD: Schematische Darstellung der Übergänge an der L_3 -Kante eines 3d-Ferromagneten für entgegengesetzte Richtungen der Magnetisierung sowie für Null-Magnetisierung.

Wird nun die Magnetisierungsrichtung geändert (Mitte), so geht die Übergangswahrscheinlichkeit zurück ($w_2 < w_1$), da die Anregungswahrscheinlichkeit für Elektronen mit $m_s = -1/2$ geringer ist. Der daraus resultierende Unterschied in der Stärke der Absorption ist der sog. Röntgenzirkulardichroismus. Ein Beispiel hierfür ist in Abbildung 2.14 zu sehen.

Ist die Magnetisierung gleich Null (rechtes Bild), so ist die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit $w_3 = w_{3,\uparrow} + w_{3,\downarrow}$. Diese Summe w_3 ist dabei unabhängig von der Helizität der anregenden Photonen, die Probe zeigt keinen Dichroismus. Die Abhängigkeit des Dichroismus von der Magnetisierung der Probe gibt die Möglichkeit elementspezifische Magnetisierungsmessungen z.B. als Funktion eines äußeren Magnetfeldes durchzuführen.

Im Folgenden wird mit μ_+ der Absorptionskoeffizient bezeichnet für den Fall, dass die Spinpolarisation der angeregten Elektronen an der L_2 -Kante das gleiche Vorzeichen wie die der unbesetzten Endzustände hat. Sind die Vorzeichen unterschiedlich, wird der zugehörige Absorptionskoeffizient mit μ_- bezeichnet. Aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten μ_+ und μ_- lassen sich mithilfe der Summenregeln das magnetische Spinmoment und das magnetische Bahnmoment separat bestimmen [48,49]. Für die $L_{3,2}$ -Kanten gilt dabei zur Bestimmung des Bahnmoments:

$$\frac{\mu_l}{n_h} = -\frac{3}{4} \frac{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot \mu_B \quad (2.53)$$

und zur Bestimmung des Spinmoments:

$$\frac{\mu_s}{n_h} = - \frac{6 \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE - 4 \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE}{\int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE} \cdot \left(1 + \frac{7 \langle T_z \rangle}{2 \langle S_z \rangle} \right)^{-1} \mu_B \quad (2.54)$$

$\langle T_z \rangle$ ist der Erwartungswert des sog. magnetischen Dipoloperators, der eine eventuell vorhandene Aspherizität der Spindichte-Verteilung berücksichtigt, n_h ist die Anzahl unbesetzter d-Zustände. Mit den Abkürzungen

$$p = \int_{L_3} (\mu_+ - \mu_-) dE, \quad q = \int_{L_3+L_2} (\mu_+ - \mu_-) dE \quad \text{und} \quad r = \frac{1}{2} \int_{L_3+L_2} (\mu_+ + \mu_-) dE$$

sowie der Einführung eines effektives Spinmoments μ_s^{eff} vereinfachen sich die Gleichungen zu:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_l}{n_h} &= -\frac{2}{3} \frac{q}{r} \cdot \mu_B \\ \frac{\mu_s^{\text{eff}}}{n_h} &= \frac{-3p + 2q}{r} \cdot \mu_B \\ \Rightarrow \frac{\mu_l}{\mu_s^{\text{eff}}} &= \frac{2q}{9p - 6q} = \frac{2}{9\frac{p}{q} - 6} \end{aligned} \quad (2.55)$$

Zur Herleitung der Summenregeln wurden einige wesentlich vereinfachende Annahmen gemacht. Ausgegangen wurde von Übergängen zwischen den Energieniveaus freier Atome, L_3 -

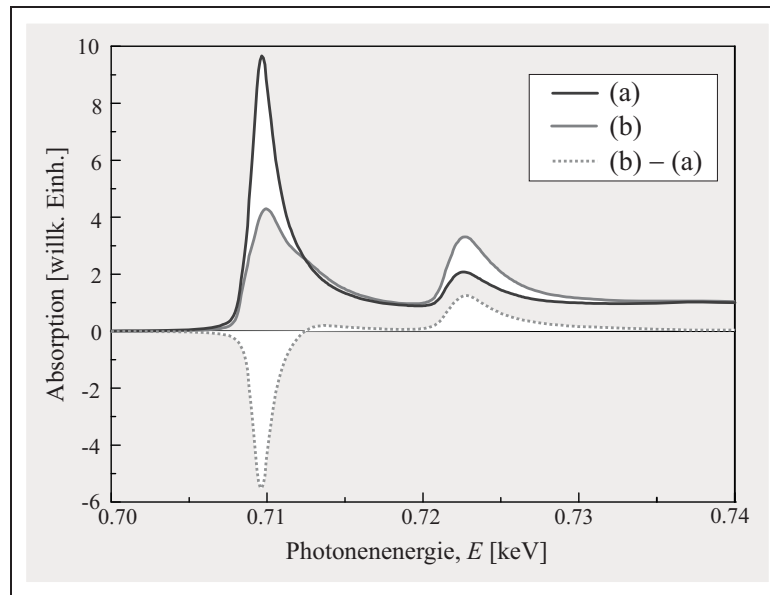


Abbildung 2.14: Absorptionsspektren an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens für verschiedene Magnetisierungsrichtungen in einer $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht und deren Differenz: Spinpolarisation der angeregten Elektronen an der L_3 -Kante und der unbesetzten Endzustände haben (a) das gleiche Vorzeichen oder (b) unterschiedliche Vorzeichen. Die Differenz (a) - (b) ist das Spektrum des XMCD.

und L_2 -Kante müssen energetisch getrennt sein und Vielteilcheneffekte wurden vernachlässigt. Für die 3d-Übergangsmetalle konnte allerdings gezeigt werden, dass die Bestimmung der magnetischen Momente mithilfe der Summenregeln durchaus sinnvolle Werte liefert [50].

2.3.3. Kantenferne Absorptions-Feinstruktur (EXAFS)

Die oszillierende Struktur in einem Röntgenabsorptionsspektrum, die ca. 30eV oberhalb einer Absorptionskante beginnt, wird kantenferne Absorptions-Feinstruktur (EXAFS) genannt. Dabei handelt es sich um die kohärente Überlagerung des vom Absorberatom ausgehenden Elektrons als Materiewelle der Wellenzahl

$$k = \sqrt{\frac{2m_e}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (2.56)$$

mit der an benachbarten Atomen rückgestreuten Welle (Abb. 2.15). Dies wurde bereits 1932 von KRONIG zur Erklärung vorgeschlagen [51] und zeigt, dass die EXAFS auf die lokale Umgebung (nächste Nachbarn) der absorbierende Atome sensitiv ist. Somit ist es auch möglich, EXAFS-Signale von nicht-kristallinen Materialien zu erhalten. Dieses wird aus dem Absorptionsspektrum extrahiert, indem der Hintergrund der Absorption eines freien Atoms subtrahiert wird und anschließend das Spektrum normiert wird:

$$\chi(k) = \frac{\mu(k) - \mu_{atom}(k)}{\mu_{atom}(0)} \quad (2.57)$$

Später entwickelte theoretische Modelle zur Berechnung der EXAFS-Oszillationen berücksichtigen auch Vielfach-Streuung. Die EXAFS-Oszillationen lassen sich demnach mit folgender Funktion als Summe über mögliche Streupfade mathematisch beschreiben [52]:

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_{Pfade} \frac{|f_{eff}|}{kR^2} \sin [2kR + \Phi_k] \exp [-2R/\lambda_k] \exp [-2\sigma^2 k^2] \quad (2.58)$$

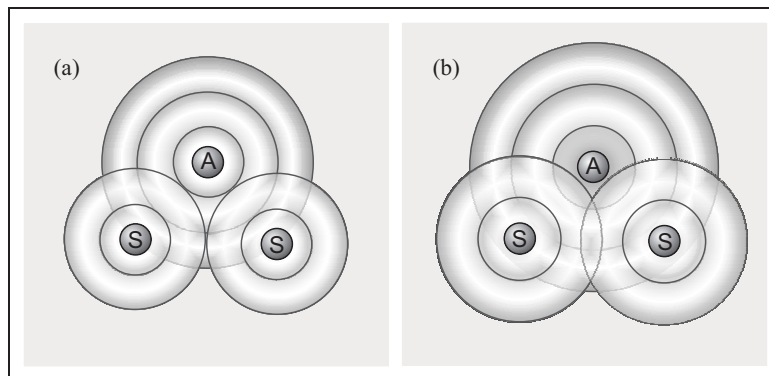


Abbildung 2.15: Schematische Darstellung der Entstehung der EXAFS-Oszillationen durch (a) konstruktive und (b) destruktive Interferenz des vom Absorber A ausgesandten Elektrons mit seiner an Nachbaratomen S rückgestreuten Welle

Dabei ist S_0^2 der Amplitudenreduktionsfaktor, der die Zerstörung der Interferenzbedingung durch inelastische Verluste am Absorberatom beschreibt. Diese sind z.B. die Anregung eines Elektrons aus äußeren Schalen in ein höheres unbesetztes Niveau (*Shake-Up-Prozess*) oder in das Kontinuum (*Shake-Off-Prozess*). Der Schalenradius R entspricht der halben Länge des Streupfades, $\exp[-2\sigma^2 k^2]$ ist der DEBYE-WALLER-Faktor, der mit $\sigma^2 = \sigma_{vib}^2 + \sigma_{stat}^2$ neben der Unordnung durch thermischen Bewegung der Gitteratome σ_{vib} auch statische Unordnung durch Gitterfehler σ_{stat} berücksichtigt. Der zweite Exponentialfaktor enthält die mittlere freie Weglänge λ_k . Die effektive Streuamplitude f_{eff} ist eine komplexe Zahl mit der Phase $\Phi_k = \arg[f_{eff}]$. Auf dieser Gleichung aufbauend wurde auch der FEFF-Code zur EXAFS-Simulation an der University of Washington in Seattle/USA entwickelt. Die darauf zurückgreifende Simulations-Software FEFFIT [53] wurde in dieser Arbeit zur Auswertung der experimentellen Spektren verwandt, was im Unterabschnitt 3.2.4 näher erläutert wird.

2.4. Das Legierungssystem $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$

Wie im Phasendiagramm der binären Legierungen aus Fe und Pt [54,55,56] (Abb. 2.16) erkennbar ist, können Legierungen fast beliebiger Zusammensetzungen gebildet werden, die alle in flächenzentrierter Struktur vorliegen. Nur sehr eisenreiche Kompositionen gehen in die kubisch raumzentrierte (bcc-)Struktur über, die dem Grundzustand reinen Eisens entspricht. Es gibt drei chemisch geordnete Phasen: Fe_3Pt und FePt_3 , die jeweils bei Temperaturen unter 730°C bzw. 1350°C vorliegen und eine kubisch flächenzentrierte (fcc-) Struktur mit $L1_2$ -Symmetrie aufweisen. Chemisch geordnetes FePt besteht entlang der [001]-Richtung betrachtet aus sich abwechselnden atomaren Schichten von Fe und Pt, was zu einer Stauchung des Gitters in Stapelrichtung führt, der tetragonal flächenzentrierten (fct-)Struktur mit $L1_0$ -Symmetrie (Abb. 2.16). Bei einer Temperatur von ca. 1300°C findet durch Volumendiffusion [56,57] der Phasenübergang in die chemisch ungeordnete fcc-Struktur statt. Durch Abschrecken aus der Schmelze wird das Einstellen der chemisch geordneten kinetisch unterdrückt, kann aber durch nachträgliches Tempern bei Temperaturen knapp oberhalb 600°C erreicht werden. Auch dünne FePt -Schichten, die auf nicht geheizte Substrate aufgebracht werden und nass-chemisch hergestellte Nanopartikel liegen in der chemisch ungeordneten Struktur vor und können nur durch thermisches Nachbehandeln in die $L1_0$ -Struktur überführt werden.

In Abbildung 2.17 ist die Abhängigkeit der Gitterkonstanten bei Raumtemperatur vom Fe-Gehalt der Legierung aufgetragen [54,62]. Der lineare Verlauf aus Ref. [54] wird nach dem VEGARDSchem Gesetz erwartet, kann aber weder durch experimentelle Daten, die im Rahmen dieser Arbeit gewonnen wurden, noch durch andere Literaturdaten [62] bestätigt werden. Da letztere allerdings sehr gut zu den hier experimentell gewonnenen Daten passen (s. Tabelle 4.1

auf Seite 57 und Abbildung 4.5 auf Seite 59), werden als Literaturwerte die Angaben aus [62] verwandt und nicht die aus [54]. Die tetragonale Verzerrung, die durch chemische Ordnung entsteht, ist charakterisiert durch das Verhältnis $c/a \approx 0.97$ [58,59], wobei c entlang der [001]-Richtung und a entlang der [100]- bzw. [010]-Richtung festgelegt wird. Die Einheitszelle in der fct-Struktur ist um ca. 2% verkleinert, was eine Verringerung des mittleren Abstands nächster Nachbarn um ca. 1% bedeutet.

Die magnetischen Eigenschaften der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen sind vielfältig: Während für die chemisch ungeordneten Legierungen die ferromagnetische Ordnung dominiert, sind die Momente des Eisens in chemisch geordnetem FePt_3 antiferromagnetisch orientiert. Dabei sind die Momente in den einzelnen (110)-Ebenen jeweils parallel zueinander. Wird der Fe-Anteil leicht erhöht, so richten sich die Momente in den (100)-Ebenen parallel aus. Zwischen benachbar-

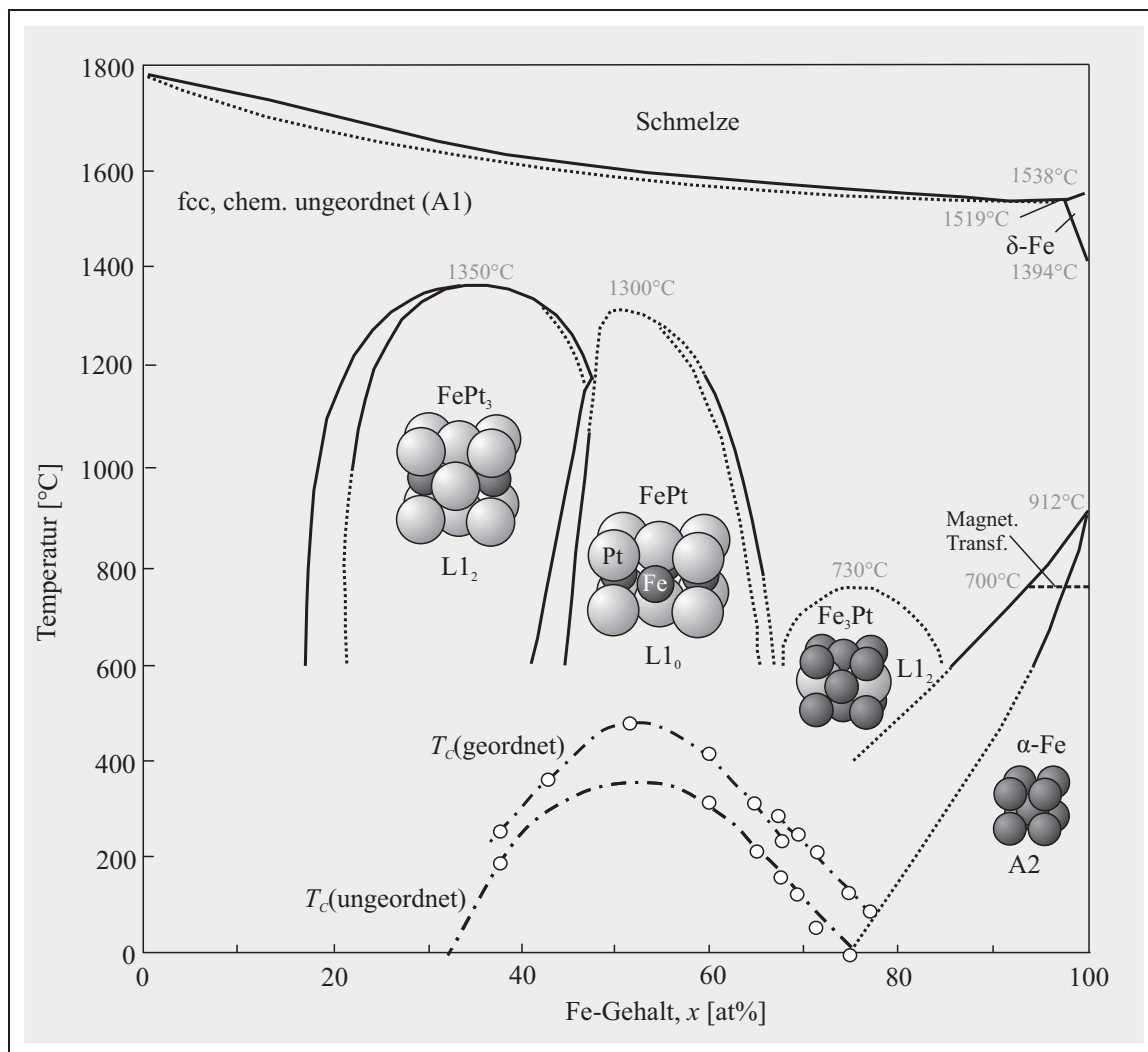


Abbildung 2.16: Phasendiagramm Fe-Pt ([54,55,56]) inklusive Curie-Temperaturen der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen [60,61]

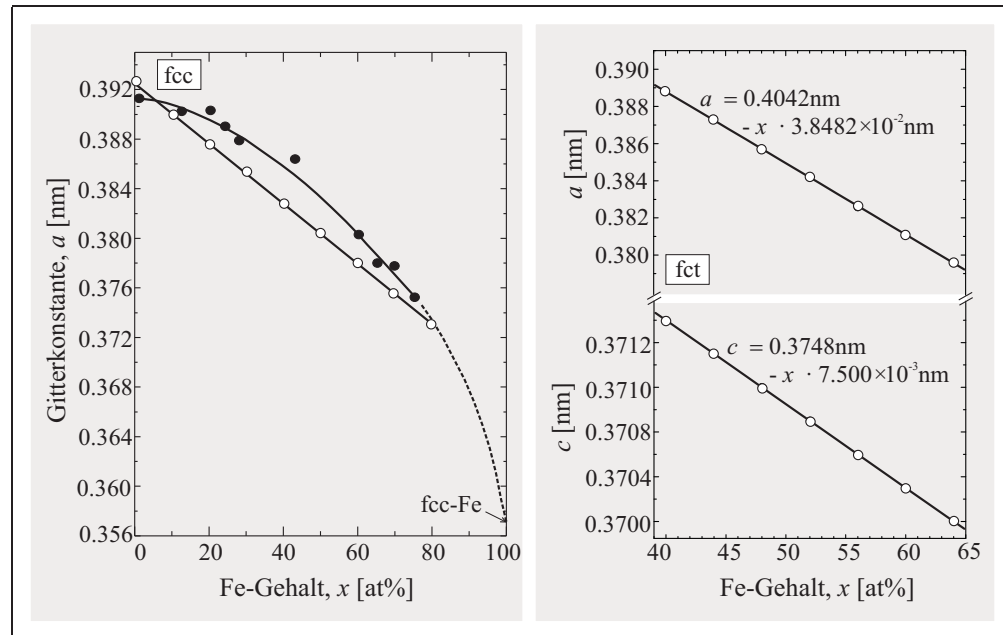


Abbildung 2.17: Die Gitterkonstante der chemisch ungeordneten Legierung (fcc, links): Gezeigt sind die Literaturwerte aus [62] als schwarz ausgefüllte Kreise und aus [54]. Chemische Ordnung führt zu einer tetragonalen Verzerrung (rechts, fct) aus [54].

ten Ebenen ist die Orientierung weiterhin antiparallel. Abb. 2.18 zeigt das mittlere magnetische Moment pro Atom für chemisch ungeordnete $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen, das experimentell bestimmt wurde, zusammen mit auf der Basis der spinpolarisierten relativistischen KORRINGA-KOHN-ROSTOKER (SPR-KKR)-Methode im Rahmen dieser Arbeit theoretisch berechneten Werten. Aus den Rechnungen ergeben sich die elementspezifischen Momente, die zum Vergleich mit den experimentell bestimmten mittleren Momente, die in der Literatur zu finden sind [60], nach Häufigkeit gewichtet und summiert wurden:

$$\mu = x(\mu_s^{\text{Fe}} + \mu_l^{\text{Fe}}) + (1 - x)(\mu_s^{\text{Pt}} + \mu_l^{\text{Pt}}) \quad (2.59)$$

In beiden Fällen ist die Abhängigkeit des mittleren magnetischen Moments vom Eisen-Gehalt ungefähr linear. Trotz sehr guter Übereinstimmung zwischen den Literaturwerten und den berechneten Momenten, lässt sich die Tendenz erkennen, dass die Rechnungen ein etwas größeres mittleres magnetisches Moment liefern.

Am einfachsten lässt sich das durch Temperatureffekte erklären, die hier in der Theorie nicht berücksichtigt sind, die Experimente jedoch lassen sich nur bei endlichen Temperaturen durchführen. Obwohl keine Angabe gefunden werden konnte, mit welcher Methode und bei welcher Temperatur die Momente bestimmt wurden, lässt sich wegen der niedrigen CURIE-Temperaturen (Abb. 2.16) insbesondere der Fe- oder Pt-reichen Legierungen schließen, dass die Experimente bei nicht zu hohen Temperaturen stattfanden.

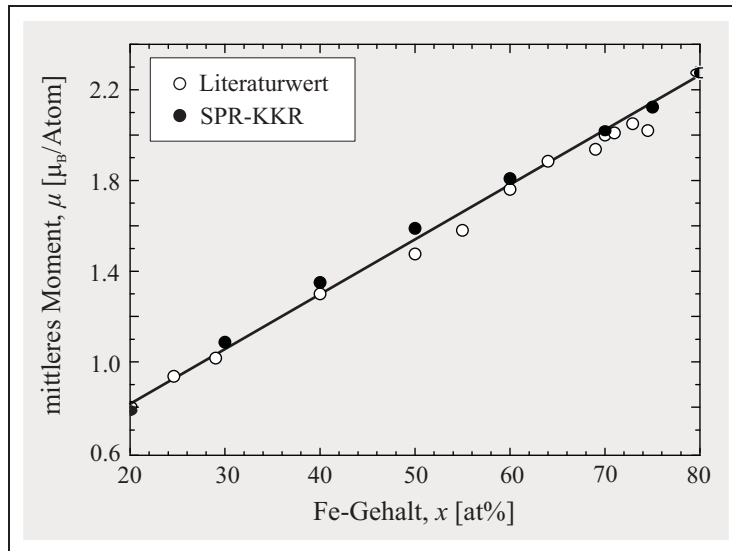


Abbildung 2.18: Mittleres magnetisches Moment in chem. ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen in Abhängigkeit vom Fe-Gehalt. Die Kreise sind experimentell bestimmte Literaturwerte aus Ref. [60], die ausgefüllten Kreise theoretisch berechnete Werte. Die durchgezogene Linie verdeutlicht den linearen Zusammenhang.

Die berechneten elementspezifischen Momente als Summe von Spin- und Bahn-Moment sind in Abbildung 2.19 gezeigt. Während das magnetische Moment des Platins nahezu unabhängig vom Fe-Gehalt der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierung ist, zeigt sich am magnetischen Moment des Eisens eine lineare Abnahme mit steigendem Fe-Gehalt. Dieses Verhalten ist zum einen verständlich, da auch die Gitterkonstante abnimmt, was i.a. auch eine Abnahme der magnetischen Momente

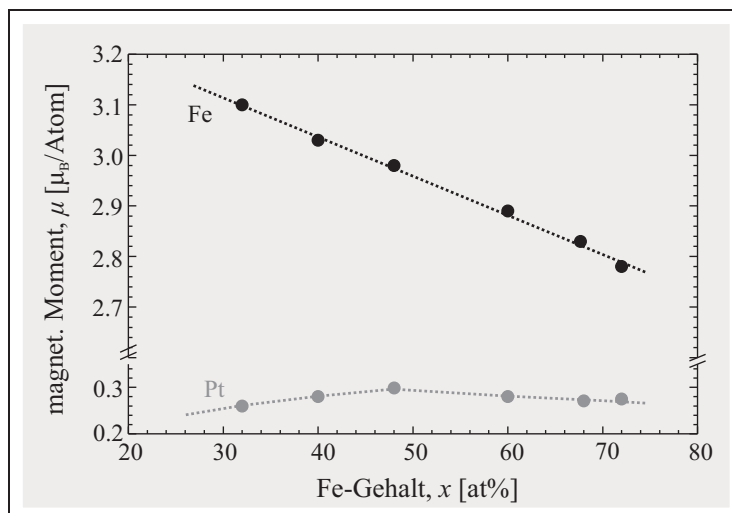


Abbildung 2.19: Berechnete elementspezifische magnetische Momente ($\mu = \mu_S + \mu_L$) als Funktion des Fe-Gehalts in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen. Die gepunkteten Linien verdeutlichen den Verlauf.

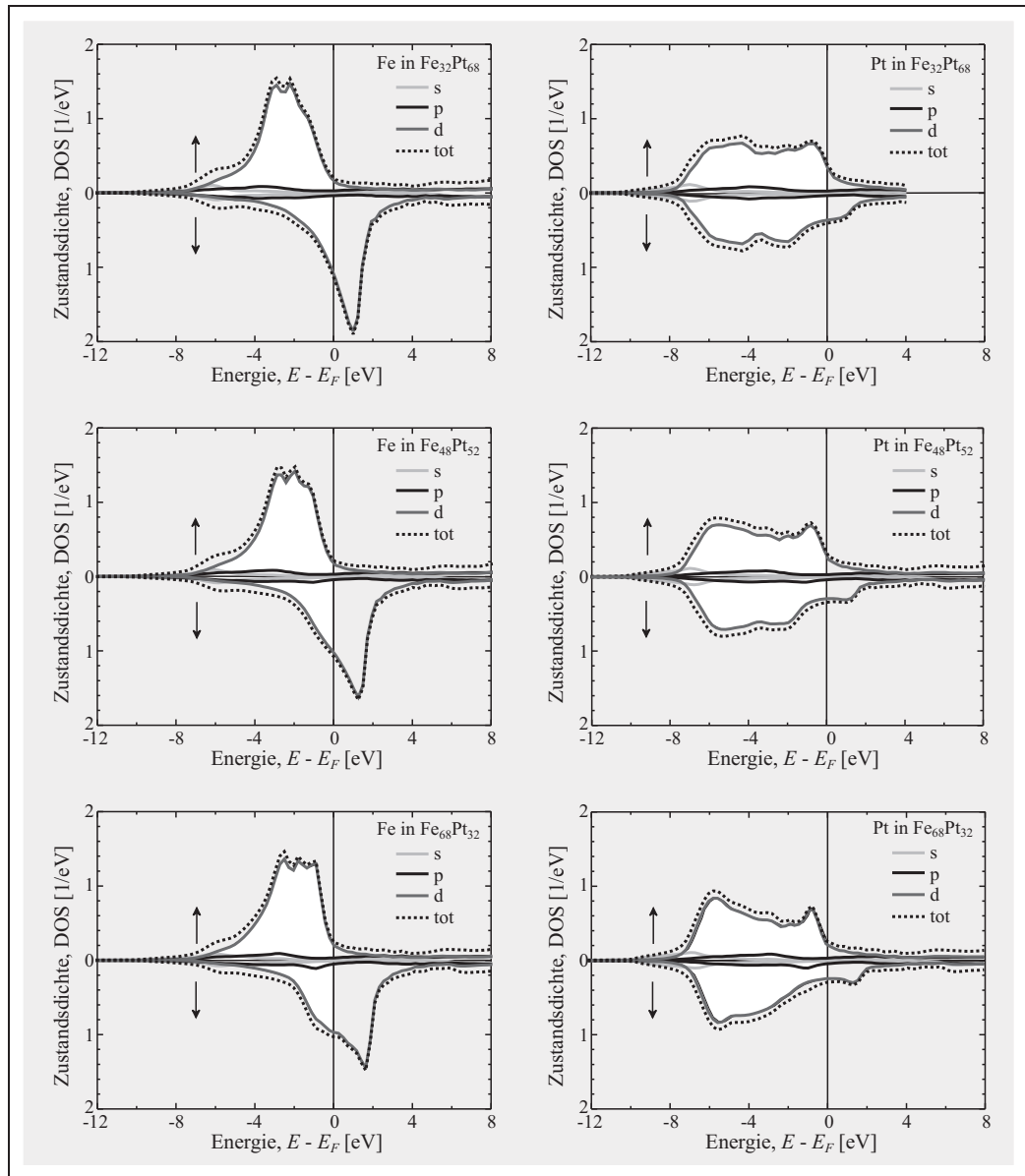


Abbildung 2.20: Zustandsdichte in der Nähe der FERMI-Energie E_F der Fe (links)- und Pt (rechts)-Atome in $\text{Fe}_{0.32}\text{Pt}_{0.68}$, $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.52}$ und $\text{Fe}_{0.68}\text{Pt}_{0.32}$ (von oben nach unten).

bedeutet. Da die Gitterkonstante in der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen in fcc-Struktur weitaus größer ist als in fcc-Fe (Abb. 2.17), sind somit auch die erhöhten magnetischen Momente der Fe-Atome von bis zu ca. $3\mu_B$ plausibel. (Zum Vergleich: Für Fe in einer fcc-Struktur wurde in der ferromagnetischen *high-spin*-Phase ein magnetisches Spinmoment von $2.57\mu_B$ berechnet [63].) Auf atomarer Ebene geht die Abnahme des magnetischen Moments der Fe-Atome mit steigendem Fe-Gehalt einher mit einem „Aufweichen“ der Zustandsdichte, die im Rahmen dieser Arbeit berechnet wurde und für drei verschiedene Legierungen in Abbildung 2.20 dargestellt ist. Die energieabhängige Zustandsdichte wird dabei breiter und flacher mit zunehmendem Fe-Gehalt, der Unterschied in Form und Lage zwischen Majoritäts- und Minoritätsband wird kleiner.

Magnetovolumen-Instabilitäten treten in der Nähe der FePt_3 -Zusammensetzung auf. Dort existieren Invar-Legierungen und zwar in der chemisch ungeordneten Phase bei $x = 0.72$ und in der geordneten Phase bei $x = 0.76$, wobei der Effekt in der chemisch ungeordneten Phase größer ist [55]. Beim Abkühlen auf tiefe Temperaturen findet für diese Legierungen ein martensitischer Übergang bei ca. 150K in eine bcc-Struktur statt. Für noch höhere Werte des Fe-Gehalts x ist die bcc-Struktur auch bei Raumtemperatur die einzige stabile Phase.

3. Experimentelle Methoden:Theorie und Technik

3.1. Magnetische Resonanz-Messungen

Die Messung der FMR erfolgt durch die Messung der Mikrowellenabsorption durch die Probe in einem quasi-statischen Magnetfeld. Hochfrequenzmessungen bei Mikrowellenfrequenzen ab 35GHz wurden an FMR-Spektrometern des Instituts für Experimentalphysik der Freien Universität Berlin und am Institut für Physik der Akademie der Wissenschaften in Prag/Tschechien durchgeführt. In Tabelle 3.1 sind die verwandten Frequenzen und die Bezeichnung des entsprechenden Frequenzbandes aufgelistet. Die meisten der FMR-Messungen in dieser Arbeit wurden

| Frequenzband | S | X | K | Q | W | W |
|--------------------------|------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Frequenz $\omega/(2\pi)$ | 4GHz | 10GHz | 24GHz | 35GHz | 79GHz | 96GHz |

Tabelle 3.1: Frequenzen, die für FMR-Messungen in dieser Arbeit verwandt wurden, und die Bezeichnung des Frequenzbandes, in dem sie liegen.

an einem kommerziellen Spektrometer (EMX) der Firma Bruker durchgeführt. Dabei befindet sich die Probe in einem Resonator, in dem eine stehende Mikrowelle erzeugt wird. Nach einer detaillierteren Beschreibung der Funktionsweise wird in diesem Abschnitt näher auf die eigentlich Messgröße, der Güteänderung des Mikrowellenresonators, eingegangen. Daran schließt sich die Darstellung der Analyse experimenteller Datensätze an. Einige Kalibrierungsmessungen befinden sich im Anhang.

3.1.1. Funktionsweise eines FMR-Spektrometers

Die in einem Klystron [40] erzeugte Mikrowelle wird in einen Signalzweig und einem Referenzzweig gekoppelt. (In neueren Modellen dient meist eine GUNN-Diode als Mikrowellenquelle.) Im Signalzweig kann die maximale Leistung von ca. 200mW durch ein Dämpfungsglied beliebig abgeschwächt werden. Bei maximaler Abschwächung (60dB) gelangt keine Strahlung mehr in einen der beiden Zweige. Nach dem Passieren des Zirkulators, der unter Ausnutzung

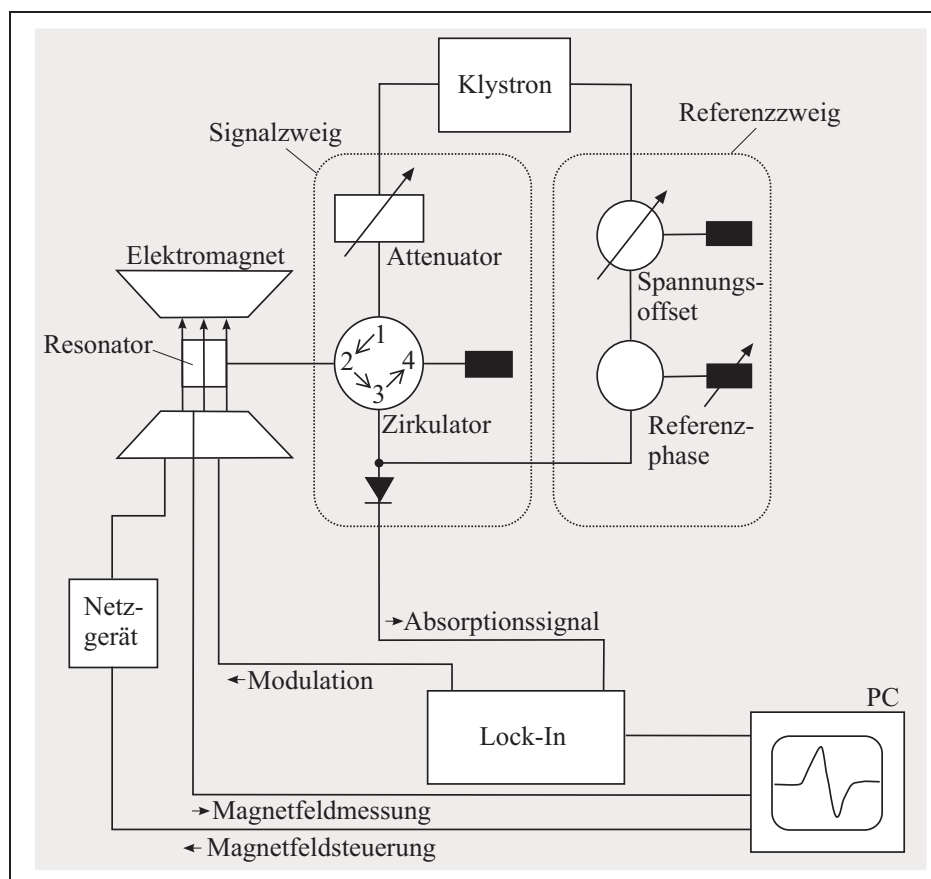


Abbildung 3.1: Blockdiagramm eines FMR-Spektrometers

des FARADAY-Effekts der Mikrowelle einen festen Umlaufsinn aufprägt, verlässt die Mikrowelle die sog. Mikrowellenbrücke und wird über einen Hohlleiter in den Resonator gekoppelt. Dieser befindet sich zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten, der Felder bis zu $\mu_0 H = 1.8T$ erzeugt. Mikrowellenstrahlung, die den Resonator wieder verlässt, wird erneut zum Zirkulator geführt und von dort auf eine Diode, die diese einfallende Leistung über einen Widerstand in ein Gleichspannungssignal umwandelt. Eventuell von der Diode reflektierte Leistung wird von einem Abschlusswiderstand absorbiert.

Bei kritischer Kopplung, die durch Änderung der Mikrowellenfrequenz eingestellt werden kann, bildet sich im Resonator ein stehendes Wellenfeld aus und keine Mikrowellenleistung verlässt den Resonator und trifft auf die Diode. Damit diese immer im linearen Bereich arbeitet, kann über den Referenzzweig eine Vorspannung angelegt werden, deren Phase derjenigen des Signalzweigs angepasst werden muss. Bei konstanter Mikrowellenfrequenz wird nun ein quasi-statisches Magnetfeld angelegt und dessen Stärke variiert. Erfüllen Frequenz und äußeres Feld die Resonanzbedingung (Gleichung (2.27)), so absorbiert die Probe Mikrowellenleistung und die kritische Kopplung wird zerstört, was zu einer Erhöhung des Diodenstroms führt. Eine automatische Frequenzkontrolle (AFC) sorgt dafür, dass sich im Resonanzfall die Frequenz nicht ändert. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit wird ein kleines (max. 3mT) magnetisches Wechselfeld mit einer Frequenz zwischen 10kHz und 100kHz über Modulationsspulen in den Resonatorwänden angelegt, sodass das Signal mittels Lock-In-Technik aufgenommen werden kann.

Als Beispiel ist in Abbildung 3.2 die Feldverteilung bei kritischer Kopplung der Mikrowellen in einen Zylinderresonator –wie er hauptsächlich in dieser Arbeit verwandt wurde– dargestellt. Dabei wird unterschieden zwischen transversal-elektrischen (TE-) und transversal-magnetischen (TM-)Moden, je nachdem, ob sich die Mikrowelle im Hohlleiter mit elektrischem Feld senkrecht (TE-Mode) oder magnetischem Feld senkrecht (TM-Mode) zur Achse des Wellenleiters ausbreitet, bevor sie in den Resonator gekoppelt wird. Die Herleitung möglicher Resonanzfrequenzen ist ausführlich in der Literatur [40] beschrieben. Sie ergeben sich zu:

$$\text{für die TE}_{mnp}\text{-Moden: } \omega_{nmp} = c \sqrt{\left[\left(\frac{a'_{mn}}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi p}{h}\right)^2\right]} \quad (3.1)$$

$$\text{für die TM}_{mnp}\text{-Moden: } \omega_{nmp} = c \sqrt{\left[\left(\frac{a_{mn}}{R}\right)^2 + \left(\frac{\pi p}{h}\right)^2\right]} \quad (3.2)$$

Dabei ist R der Radius und h die Höhe des Resonators, a_{mn} ist die n -te Nullstelle der BESSEL-Funktion J_m und a'_{mn} ist die n -te Nullstelle der ersten Ableitung der BESSEL-Funktion J_m . Die Indizes m , n und p haben folgende anschauliche Bedeutung: m gibt die Anzahl ganzer Wellenlängen der Magnetfeldverteilung in azimuthaler Richtung an, n ist die Anzahl der Maxima in radialer Richtung und p ist die Anzahl halber Wellenlängen in axialer Richtung.

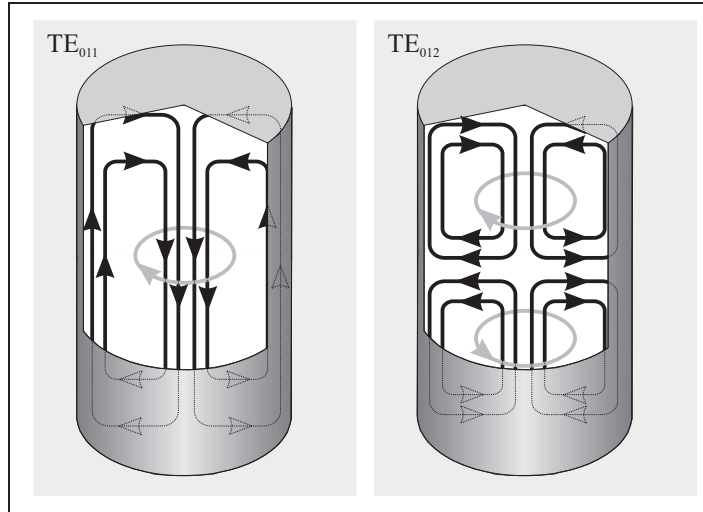


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der Verteilung des Magnetfelds (schwarze Linien) und der elektrischen Feldes (graue Linien) der Mikrowelle bei kritischer Kopplung in einen zylindrischen Hohlraumresonator. Gezeigt sind die beiden Moden niedrigster Resonanzfrequenz: TE_{011} (links) und TE_{012} (rechts).

Neben der Mode und der Resonanzfrequenz wird ein Resonator durch eine weitere Größe charakterisiert: die Resonatorgüte Q_u . Diese ist definiert als das Verhältnis von gespeicherter Energie E_r bei der Resonanzfrequenz ω zu den Verlusten pro Periode

$$Q_u = \frac{\omega E_r}{P_i} \quad (3.3)$$

Die gespeicherte Energie aus dem Mikrowellenfeld beträgt dabei

$$E_r = \frac{1}{8\pi\mu_0} \int_{V(\text{Resonator})} b_{rf}^2 dV \quad (3.4)$$

Zusätzliche Verluste treten durch die Ankopplung an den Hohlleiter auf. Wird eine Probe eingebracht, so absorbiert diese auch einen Teil der eingestrahlten Leistung und die Gesamtgüte wird weiter herabgesetzt. Für die weitere Betrachtung seien diese Verluste jedoch vernachlässigbar, solange die Probe nicht in Resonanz ist. Dann absorbiert sie die Leistung

$$P_{res} = \frac{1}{2\mu_0} \omega \chi'' \int_{V(\text{Probe})} b_{rf}^2 dV \quad (3.5)$$

und die Gütedifferenz zum unbelasteten Resonator ergibt sich für $P_i \gg P_{res}$ zu:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta Q}{Q_u} &= \frac{Q_u - Q_{res}}{Q_u} = 1 - \frac{\omega E_r}{P_i + P_{res}} \frac{P_i}{\omega E_r} = \frac{P_{res}}{P_i + P_{res}} \approx \frac{P_{res}}{P_i} = P_{res} \frac{Q_u}{\omega E_r} \\ &= 4\chi'' \pi Q_u \frac{\int_{V(\text{Probe})} b_{rf}^2 dV}{\int_{V(\text{Resonator})} b_{rf}^2 dV} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Die Güteänderung, die dafür verantwortlich ist, dass im Resonanzfall die kritische Kopplung zerstört wird und detektierbare Leistung den Resonator verlässt, ist damit proportional zum Imaginärteil χ'' der Hochfrequenzsuszeptibilität. Die Werte für die Resonatorgüte Q_u liegen im Bereich $10^3 - 10^4$.

3.1.2. Analyse experimenteller Daten

Die mittels Lock-In-Technik aufgenommenen Daten wurden mit der Ableitung der Absorption, wie sie durch Gleichung (2.44) beschrieben wird, gefittet:

$$\frac{d\tilde{\mu}_z}{dB} = -\frac{I\Delta B_{1/2}}{2\pi} \frac{2(B - B_{res})}{\left[1 + (B - B_{res})^2 / (\frac{1}{2}\Delta B_{1/2})^2\right]} = -\frac{4I\Delta B_{1/2}}{\pi} \frac{B - B_{res}}{\left[\Delta B_{1/2}^2 + 4(B - B_{res})^2\right]^2} \quad (3.7)$$

Dabei handelt es sich um die Ableitung einer LORENTZ-Funktion, die die Absorption auf Grund homogener Linienverbreiterung beschreibt. Hierbei ist $B = \mu_0 H$ das externe Magnetfeld und $\Delta B_{1/2}$ die Halbwertsbreite der Absorptionslinie. Absorptionen, die eine inhomogene Linienverbreiterung z.B. auf Grund inhomogener Feldverteilung zeigen, lassen sich durch eine Überlagerung vieler LORENTZ-Linien simulieren. Deren Einhüllende wird durch eine GAUSS-Funktion beschrieben, deren erste Ableitung sich wie folgt formulieren lässt:

$$\begin{aligned} \frac{d\tilde{\mu}_z}{dB} &= \frac{d}{dB} \left(\frac{2I}{\sqrt{2\pi}\Delta B_{pp}} \exp \left[-2 \left(\frac{B - B_{res}}{\Delta B_{pp}} \right)^2 \right] \right) \\ &= \frac{4I}{\sqrt{\pi/2}(\Delta B_{pp})^3} (B - B_{res}) \exp \left[-2 \frac{(B - B_{res})^2}{(\Delta B_{pp})^2} \right] \\ &= \frac{16I}{(\Delta B_{1/2})^3} \sqrt{\frac{\ln[2]^3}{\pi}} (B - B_{res}) \exp \left[-4 \frac{\ln[2](B - B_{res})^2}{(\Delta B_{1/2})^2} \right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Dabei wurde der Zusammenhang $\Delta B_{1/2} = \sqrt{2 \ln[2]} \Delta B_{pp}$ benutzt, der für eine GAUSS-Verteilung die Linienbreite an den Wendepunkten, ΔB_{pp} , mit der Halbwertsbreite verknüpft.

3.2. Röntgenabsorptionsmessungen

Die Röntgenabsorptionsmessungen wurden an zwei verschiedenen Einrichtungen für Synchrotronstrahlung durchgeführt. Weiche Röntgenstrahlung zur Messung der Absorption an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens stand am Berliner Elektronenspeicherring der Gesellschaft für Synchrotronstrahlung mbH, BESSY II, zur Verfügung. Absorptionsmessungen an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins wurden an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble/Frankreich durchgeführt. Bevor in diesem Abschnitt einige Parameter der Speicherringe und insbesondere der Beamlines, an denen die Messungen durchgeführt wurden, aufgeführt werden und der Messaufbau skizziert wird, werden die wesentlichen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung sowie deren prinzipielle Erzeugung erläutert.

3.2.1. Eigenschaften der Synchrotronstrahlung

Nach der Vorbeschleunigung in einem Mikrotron oder in einem Linearbeschleuniger werden Elektronen in einem Synchrotron auf Geschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit beschleunigt, anschließend in einen Speicherring injiziert und auf einer Kreisbahn gehalten. Gemäß der klassischen Elektrodynamik emittieren diese elektromagnetische Strahlung, die sog. Synchrotronstrahlung. Eine mathematische Beschreibung der Strahlung lieferten um 1900 A. LIÉNARD und E. WIECHERT durch die Einführung retardierter Potentiale (LIÉNARD-WIECHERT-Potentiale), die die elektromagnetischen Felder am Beobachtungspunkt mit Ladungen und Strömen zum

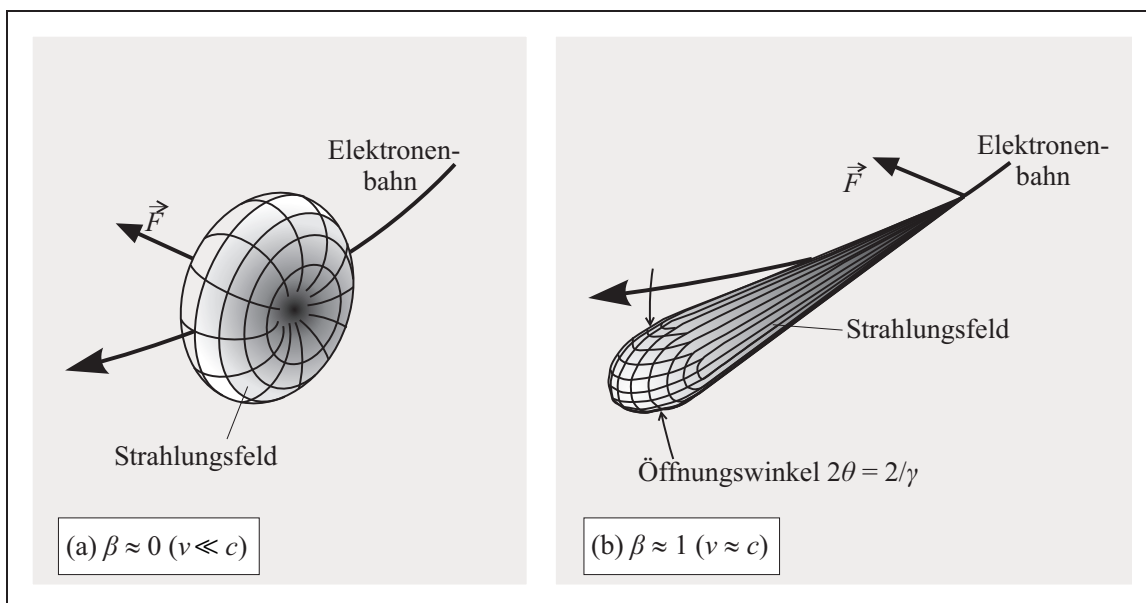


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Strahlungsfeldes einer auf eine Kreisbahn beschleunigten Ladung (a) im klassischen (b) im ultrarelativistischen Grenzfall

Zeitpunkt der Emission verknüpfen. Eine direkte Herleitung der Eigenschaften der Synchrotronstrahlung aus den MAXWELL-Gleichungen mithilfe dieser Potenziale ist in [64] ausführlich dargestellt. Hier sollen nur die wesentlichen Ergebnisse zusammengefasst werden.

Während das Strahlungsfeld einer nichtrelativistischen Ladung einem HERTZschen Dipolfeld entspricht mit der bekannten $\sin^2[\theta]$ -Abhängigkeit der Raumwinkelverteilung $dP/d\Omega$, wobei θ der bezüglich der Beschleunigungsrichtung $|\dot{\vec{v}}^2|$ gemessene Winkel ist, tritt im relativistischen Fall eine Vorwärtsbündelung der Intensität auf. Bei Kreisbewegungen wird so das ringförmige Strahlungsfeld der nichtrelativistischen Ladung, das senkrecht zur Richtung maximaler Strahlung keine Strahlung emittiert, bei Annäherung an die Lichtgeschwindigkeit nahezu kegelförmig mit einem Öffnungswinkel $\theta \approx 1/\gamma$ (Abb. 3.3). Dabei bezeichnet γ den LORENTZ-Faktor, der definiert ist als

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \sqrt{1 - \beta^2}. \quad (3.9)$$

Die gesamte emittierte Strahlungsleistung ergibt sich für die Bewegung auf einer Kreisbahn mit dem Radius R und der Umlauffrequenz der Ladung ω_0 zu:

$$\begin{aligned} P_S &= \frac{e^2 c \gamma}{6\pi \epsilon_0 (m_0 c^2)^2} \left(\frac{dp}{dt} \right)^2 = \frac{e^2 c \gamma}{6\pi \epsilon_0 (m_0 c^2)^2} p^2 \omega_0^2 \approx \frac{e^2 c \gamma}{6\pi \epsilon_0 (m_0 c^2)^2} p^2 \frac{c^2}{R^2} \\ &= \frac{e^2 c \gamma}{6\pi \epsilon_0 (m_0 c^2)^4} \frac{E^4}{R^2} \end{aligned} \quad (3.10)$$

Betrachtet man die Energie, die pro Frequenzintervall in ein Raumwinkelement abgestrahlt wird, so erhält man:

$$\frac{d^2 I_S}{d\omega d\Omega} = \frac{1}{4\pi \epsilon_0} \frac{e^2}{3\pi^2 c} \left(\frac{\omega R}{c} \right)^2 \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2 \right)^2 \left[K_{2/3}^2(\xi) + \frac{\theta^2}{(1/\gamma^2 + \theta^2)} K_{1/3}^2(\xi) \right] \quad (3.11)$$

mit den modifizierten BESSELFunktionen $K_{2/3}(\xi)$, $K_{1/3}(\xi)$ und

$$\xi = \frac{\omega R}{3c} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2 \right)^{3/2}. \quad (3.12)$$

Der erste Summand in den eckigen Klammern von Gleichung (3.11) beschreibt dabei den Anteil der Strahlung, der in der Bahnebene polarisiert ist, während der zweite Summand die zur Bahnebene senkrecht polarisierte Strahlung beschreibt. In der Ebene der Umlaufbahn ($\theta = 0$) ist die Strahlung demzufolge linear polarisiert, da der zweite Summand verschwindet. In Abbildung 3.4 sind der lineare und der zirkulare Polarisationsgrad für $R \approx 100\text{m}$ und $\gamma = 10^4$ aufgetragen. Man erkennt deutlich, dass mit zunehmendem Winkel der zirkulare Polarisationsgrad zunimmt und der lineare Polarisationsgrad entsprechend sinkt. Ebenfalls erkennbar ist, dass bei gleichem Winkel der zirkulare Polarisationsgrad leicht mit höheren Energien wächst. Die Raumwinkelverteilung der Intensität erhält man aus Gleichung (3.11) durch Integration

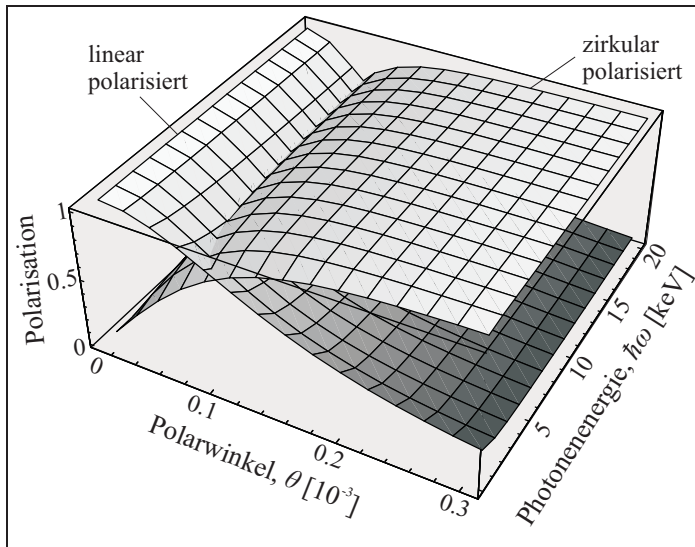


Abbildung 3.4: Polarisationsgrad linear und zirkular polarisierter Strahlung als Funktion des Polarwinkels und der Energie (gemäß Gl. (3.11))

über alle Frequenzen:

$$\frac{dI}{d\Omega} = \int_0^\infty \frac{d^2E}{d\omega d\Omega} d\omega = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{7}{16} \frac{e^2}{R} \left(\frac{1}{\gamma^2} + \theta^2 \right)^{-5/2} \left[1 + \frac{5}{7} \frac{\theta^2}{1/\gamma^2 + \theta^2} \right] \quad (3.13)$$

Der erste Summand entspricht wieder der in der Bahnebene polarisierten Strahlung und der zweite der senkrecht dazu polarisierten. Die Berechnung der Gesamtintensität durch Integration über alle Raumwinkelelemente zeigt, dass die Intensität der Strahlung, die parallel zur Bahnebene polarisiert ist, den Hauptanteil an der Gesamtintensität trägt.

Aus der Gleichung (3.11) erhält man auch die kritische Frequenz, die das Frequenzspektrum in zwei Teile gleicher Intensität teilt. Für $\xi \gg 1$ wird der Wert der modifizierten BESSEL-Funktionen und damit $d^2I/(d\omega d\Omega)$ vernachlässigbar. Gemäß Gleichung (3.12) ist das der Fall für große Winkel θ bzw. für Frequenzen ω , die groß gegenüber R/c sind. Das heißt, die Strahlung ist im Wesentlichen auf die Ebene der Umlaufbahn beschränkt und das umso mehr, je größer die Frequenz gegenüber der Umlauffrequenz ist. Ab einem bestimmten Wert der Frequenz gilt jedoch für alle Winkel $\xi \gg 1$ und die zugehörige Energie wird vernachlässigbar. Diese kritische Frequenz ω_c lässt sich mithilfe der Gleichung (3.12) definieren: Setzt man $\xi = 1$

| | Umlauf- frequenz $\omega_0 \approx c/R$ [Hz] | LORENTZ- Faktor γ | Öffnungs- winkel θ | kritische Frequenz ω_c [Hz] | kritische Energie E_c [keV] |
|----------|--|--------------------------------|---------------------------------|--|-------------------------------------|
| BESSY II | 7.849×10^6 | 3327 | 3.01×10^{-4} | 8.6715×10^{17} | 0.57 |
| ESRF | 2.232×10^6 | 11742 | 0.85×10^{-4} | 3.613×10^{18} | 7.13 |

Tabelle 3.2: Einige Eigenschaften des Speicherrings sowie kritische Parameter der erzeugten Strahlung am BESSY II und an der ESRF.

und $\theta = 0$, so erhält man

$$\omega_c = 3\gamma^3 \frac{c}{R} = 3\omega_0\gamma^3. \quad (3.14)$$

Hierbei ist ω_0 die Umlauffrequenz der Ladung. Typischerweise liegt der Frequenzbereich bis ω_c , der mit Synchrotronstrahlung abgedeckt werden kann, vom fernen Infrarot bis zu harter Röntgenstrahlung. Analog kann auch die kritische Energie $E_c = \hbar\omega_c$ definiert werden. Die Winkelverteilung im Niederfrequenzbereich ($\omega \ll \omega_c$) lässt sich abschätzen durch Bestimmung des kritischen Winkels θ_c , für den gilt: $\xi(\theta_c) \approx 1$. Es ergibt sich:

$$\theta_c^{hf} \approx \left(\frac{3c}{\omega R} \right)^{1/3} = \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{1/3}. \quad (3.15)$$

Im Hochfrequenzfall $\omega \gg \omega_c$ ist $\xi \gg 1$ und die Energie fällt mit zunehmendem Winkel näherungsweise exponentiell ab:

$$\frac{d^2 E_S}{d\omega d\Omega} \approx \left[\frac{d^2 E_S}{d\omega d\Omega} \right]_{\theta=0} \exp \left[-3\omega\gamma^2\theta^2/\omega_c \right] \quad (3.16)$$

Unter dem kritischen Winkel

$$\theta_c^{hf} \approx \frac{1}{\gamma} \left(\frac{\omega_c}{3\omega} \right)^{1/2} \quad (3.17)$$

ist die Energie auf den e-ten Teil des Wertes bei $\theta = 0$ abgefallen. Die Hochfrequenzkomponenten sind also auf einen viel kleineren Winkelbereich beschränkt als die im Mittel emittierte Strahlung, für die der Öffnungswinkel des Strahlungskegels $\theta \approx 1/\gamma$ beträgt. Die niederfrequenten Anteile hingegen werden unter sehr viel größeren Winkeln emittiert. Die Frequenzverteilung der Strahlung erhält man durch Integration der Gleichung (3.11) über den Raumwinkel:

$$\frac{dI_S}{d\omega} = \frac{\sqrt{3}}{2\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{c} \gamma^2 \frac{\omega}{\omega_c} \int_{2\omega/\omega_c}^{\infty} K_{5/3}(x) dx. \quad (3.18)$$

Diese Funktion ist für die beiden konkreten Fälle der Elektronenbewegung im den Speicherringen des BESSY II und der ESRF in Abbildung 3.5 gezeigt. In diesem Frequenzspektrum ist deutlich zu sehen, dass die Strahlungsintensität für Frequenzen weit unterhalb ω_c mit steigender Frequenz zunimmt, kurz vor $\omega = \omega_c$ ein Maximum durchläuft und für noch höhere Frequenzen schnell abfällt.

3.2.2. BESSY II: Dipolbeamline PM-3

Am BESSY II werden Elektronen aus einer Elektronenkanone in einem Mikrotron auf ca. 50 MeV vorbeschleunigt bevor sie im Synchrotron auf ihren Endenergie von 1.7 GeV gebracht werden [65], was einem LORENTZ-Faktor von $\gamma \approx 3327$ entspricht. Anschließend werden die Elektronen als Pakete in den Speicherring eingespeist. Dieser hat einen Umfang von 240 m und

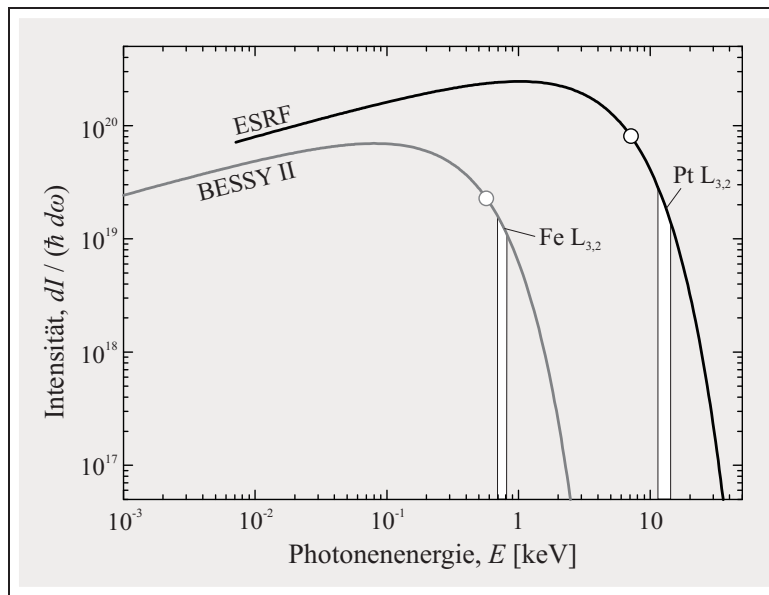
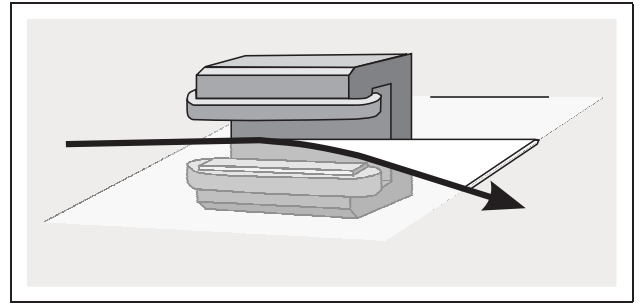


Abbildung 3.5: Frequenzverteilung der emittierten Synchrotronstrahlung der Speicherringe des BESSY II (graue Linie) und der ESRF (schwarze Linie) als Funktion der Photonenenergie berechnet gemäß Gleichung 3.18. Durch Kreise gekennzeichnet sind die jeweiligen kritischen Energien, weiß hinterlegt die Energiebereiche, in denen Messungen an den $L_{3,2}$ -Kanten von Fe und Pt durchgeführt werden.

hält die Elektronen ungefähr auf einer Kreisbahn. Der Kreisstrom beträgt üblicherweise 250mA und hat eine Lebensdauer von ca. 10h. In vier Hohlraumresonatoren wird die Energie, die pro Umlauf abgestrahlt wird, in einem dort angelegten elektromagnetischen Wechselfeld zum Teil wieder ausgeglichen. Durch dieses Wechselfeld werden die Elektronen in Pakete, sog. *bunches* gruppiert. Dort, wo die Elektronenpakete durch Ablenkmagnete ihre Richtung ändern, wird die Synchrotronstrahlung emittiert und kann für Experimente genutzt werden. Die Umlauffrequenz, der Wert für γ sowie die kritische Frequenz und die kritische Energie gemäß Gleichung (3.14) sind für diesen Speicherring in Tabelle 3.2 aufgeführt, den Intensitätsverlauf als Funktion der Photonenenergie zeigt die Abbildung 3.5.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden an der Dipolbeamline PM-3 durchgeführt. Die dort zur Verfügung gestellte Strahlung im Energiebereich von ca. 30-2000eV wird von Elektronen ausgesandt, die durch einen Dipolmagneten (Abb. 3.6) um einige Grad abgelenkt werden. Anschließend wird sie durch einen toroidalen Spiegel parallelisiert und auf einen Monochromator gelenkt, der durch einen Schrittmotor so einstellbar ist, dass monochromatisches Licht im Energiebereich bis ca. 1.1keV erzeugt werden kann. Bevor der Strahl auf die Probe trifft, wird er fokussiert und durch den Austrittsspalt durch Ausblenden der seitlichen Komponenten weiter monochromatisiert. Der Strahlverlauf ist schematisch in Abbildung 3.7 dargestellt.

Abbildung 3.6: An einem Dipolmagneten abgelenkte Elektronen emittieren Synchrotronstrahlung in einem relativ weiten Winkelbereich. (Bildvorlage: [66])



Die tatsächliche Intensität, die nach dem Monochromator gemessen wird, zeigt eine starke Abhängigkeit von der Photonenenergie, was hauptsächlich an organischen Verunreinigungen wie z.B. Restgasen liegt, die bestimmte Energien absorbieren. Das wird insbesondere an Abbildung 3.8 deutlich, denn dort sind die Energiebereiche markiert, in denen Messungen an den K-Kanten von Kohlenstoff und Sauerstoff durchgeführt wurden [67]. Dort ist die Intensität bereits stark reduziert. Allerdings zeigt sich auch im Messbereich der Absorption an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens, dass die Intensität leicht variiert. Aus diesem Grunde wird vor die Probe ein Gold-Gitter in den Strahlengang gebracht, das als Referenz für die Strahl-Intensität I_0 dient. Die im Falle der Absorption ausgelösten AUGER-Elektronen lösen eine Kaskade an Sekundärelektronen mit niedrigerer Energie aus. Für nicht zu dicke Proben ist die gesamte Elektronenausbeute (*total electron yield*, TEY) proportional zur Anzahl absorbierter Photonen und somit ein gutes Maß für den Absorptionsquerschnitt. (Das Auftreten von Sättigungseffekten wird im Unterabschnitt 3.2.4 diskutiert.) Das TEY-Signal wird mittels eines pA-Strommessers als die in die Probe nachfließenden Ladungen bestimmt. Um zu verhindern, dass Sekundärelektronen zu leicht wieder zur Probe zurückfließen und so das TEY-Signal reduzieren, wird eine Spannung $U = -100\text{V}$ angelegt. Während der Messung befindet sich die Probe im Magnetfeld eines su-

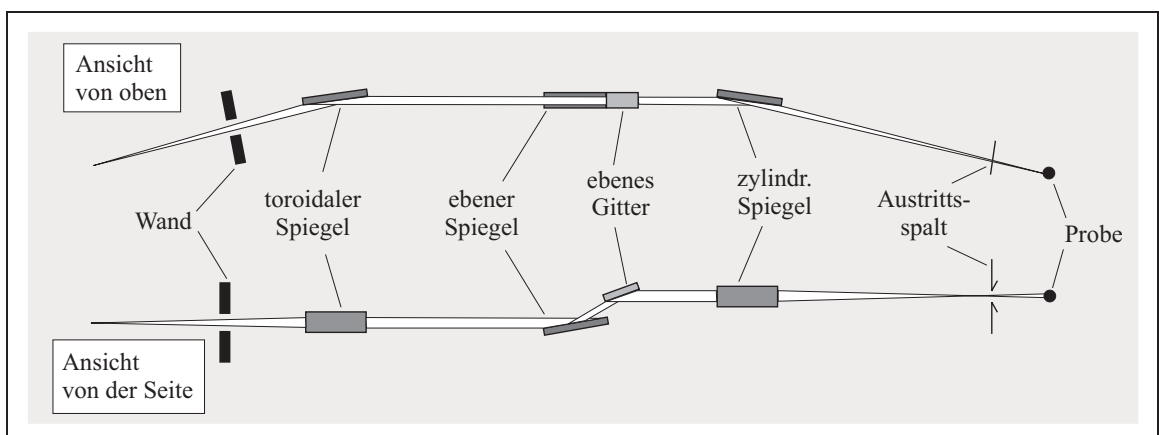


Abbildung 3.7: Schematische Darstellung der Beamline PM-3: Die Synchrotronstrahlung trifft auf ein ebenes Gitter und wird dort monochromatisiert bevor sie auf die Probe gelenkt wird. (Bildvorlage: [67])

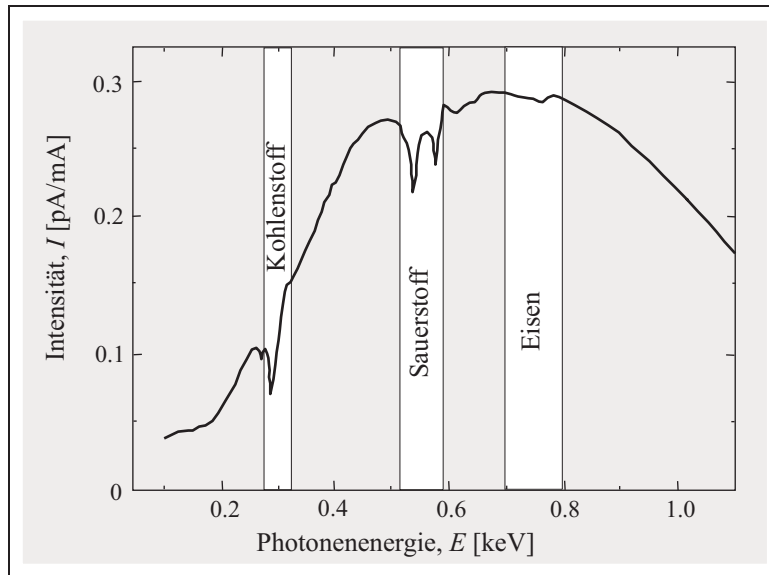


Abbildung 3.8: Gemessene Intensität als Funktion der Photonenenergie [67]. Die Messbereiche für Messungen an den K-Kanten von Kohlenstoff und Sauerstoff sowie den $L_{3,2}$ -Kanten von Eisen sind weiß hinterlegt.

praleitenden Magneten, der Felder bis zu $\mu_0 H = \pm 3\text{T}$ erzeugen kann. Durch einen Kühlfinger konnte die Probe mit flüssigem Helium auf ca. $T_s = 15\text{K}$ gekühlt werden.

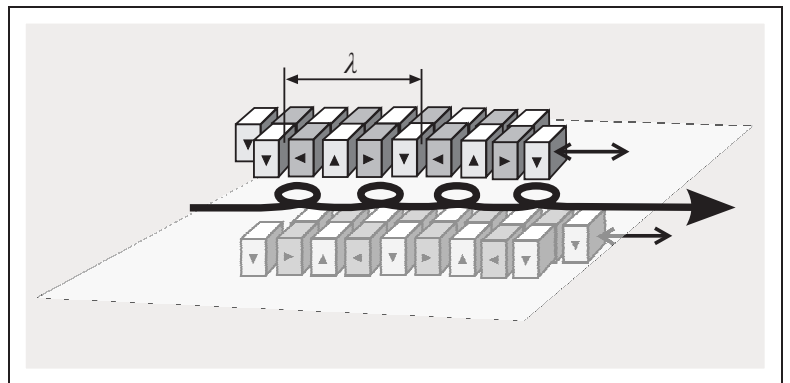
Die Messungen des XMCD wurden im konstanten Magnetfeld durchgeführt. Dabei wurde die Energie bei konstanter zirkularer Polarisation von $\sigma = 0.91$ durchgefahren, anschließend das Magnetfeld umgepolt und die Absorption im selben Energiebereich noch einmal gemessen. Der Polarisationsgrad wurde vorher durch Messungen an einer $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ -Schicht bei verschiedenen Einstellungen überprüft (Abb. A.7 im Anhang auf Seite 141). Der höchste hier erreichbare Polarisationsgrad für zirkular polarisierte Strahlung liegt bei ± 0.97 . Allerdings ist dort die Intensität schon weitaus geringer. Die optimalen Einstellungen für ein Experiment sind somit immer ein Kompromiss zwischen hohem Polarisationsgrad und ausreichender Intensität.

3.2.3. ESRF: Undulatorbeamline ID12

Harte Röntgenstrahlung zur Untersuchung der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins stand während Messzeiten an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) zur Verfügung. Dort werden die Elektronen in einem Linearbeschleuniger (LINAC) vorbeschleunigt und dann im Synchrotron auf ihre Endenergie von 6GeV gebracht, bevor sie in den Speicherring injiziert werden, der einen Umfang von 844m hat. Diese Ladungen sind ebenfalls ultrarelativistisch mit einem LORENTZ-Faktor von $\gamma \approx 11742$. Zur Erzeugung der Synchrotron-Strahlung stehen an der Beamline ID12 drei helische Undulatoren zur Verfügung [68]. Im Magnetfeld eines Undulators werden die Elektronen periodisch abgelenkt. Die Ablenkungen

sind dabei so gering, dass es zur Interferenz der an verschiedenen Punkten der Elektronenbahn ausgesandten Strahlung kommt. Die Strahlung ist dadurch auf einen kleinen Winkelbereich beschränkt und von hoher Brillanz. Der helische Undulator besteht aus vier Blöcken aus Permanentmagneten (oder auch Elektromagneten) mit einer magnetischen Periode λ , von denen jeweils zwei nebeneinander in einer Ebene liegen (Abb. 3.9). Jeweils ein Block ober- und unterhalb des Elektronenstrahls kann horizontal um die Phase ϕ verschoben werden. Für $\phi = 0$ ($\phi = \lambda/2$) bewegen sich die Elektronen auf einer Schlangenlinie in der horizontalen (vertikalen) Ebene, sodass horizontal (vertikal) linear polarisierte Strahlung emittiert wird. Zur Erzeugung zirkular polarisierter Strahlung, wie sie für die XMCD-Messungen benötigt wird, muss gelten: $\phi = \lambda/4$. Der während dieser Messzeit benutzte helische Undulator ist der APPLE-II, mit einer magnetischen Periode von $\lambda = 38\text{mm}$, 42 Perioden und einer Brillanz von 6.2×10^{19} . Die Zeit, die zur Umkehr der Helizität zirkular polarisierten Lichts benötigt wird, liegt unter 5s, der Polarisationsgrad liegt bei $\sigma \approx \pm 1$. Zur Monochromatisierung der Strahlung wird ein Doppelkristall aus Si(111)-Kristallen verwandt, Messungen wurden an zwei verschiedenen Endstationen der Beamlinie durchgeführt. Eine ist ausgestattet mit einer hochempfindlichen Silizium-Drift-Diode, die es ermöglicht, die schwachen Fluoreszenz-Signale der Nanopartikel-Proben zu detektieren. Technische Details sind zusammen mit Referenzmessungen an $\text{Fe}_{70}\text{Pt}_{30}$ -Partikeln in der Literatur [69] zu finden. Die Probe wird dort zwischen den Polschuhen eines Elektromagneten positioniert, der Felder bis zu $\mu_0 = 0.6\text{T}$ erreicht, und kann dort heruntergekühlt werden bis zu einer Temperatur von $T_s \approx 7\text{K}$. (Ein Foto des Aufbaus ist auf Seite 65 gezeigt.) Derselbe Kryostat kann auch an der anderen Endstation angebracht werden und die Probe somit auf dieselbe Temperatur abgekühlt werden. Zur Erzeugung des Magnetfeldes für XMCD-Messungen steht dort ein supraleitender Magnet bereit, der es ermöglicht Felder bis zu $\mu_0 H = 6\text{T}$ anzulegen. Das Fluoreszenzsignal wird dort mit einer Silizium-Photodiode aufgenommen. Deren Empfindlichkeit ist ausreichend für Messungen an Nanopartikel-Proben mit hohen Bedeckungen (mehrere Lagen) und auch für die durchgeführten Messungen an den 50nm dicken FePt-Schichten.

Abbildung 3.9: Schematische Darstellung eines helischen Undulators zur Erzeugung zirkular polarisierter Synchrotronstrahlung. (Bildvorlage: [66])



3.2.4. Analyse experimenteller Daten

Selbstabsorption und Sättigungseffekt Damit eine *messbare* Absorption im TEY-Modus stattfindet, müssen die Sekundärelektronen die Probe verlassen. Die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Elektron die Probenoberfläche erreicht, wird dabei geringer, je tiefer das angeregte Atom in der Probe ist und die Zahl der Elektronen, die die Probe verlassen können, ergibt sich zu [70]:

$$dY_e = dY_0 \exp[-z/\lambda_e]. \quad (3.19)$$

Dabei ist λ_e die Austrittstiefe der Elektronen, die wenige Nanometer beträgt, und dY_0 ist die Anzahl der Elektronen, die in einer Schicht der Dicke dz in der Tiefe z erzeugt wurden (s. Abb. 3.10). Diese beträgt [71]:

$$dY_0 = I_0 \frac{\mu}{\cos[\theta]} \exp[-\mu z / \cos[\theta]] dz \quad (3.20)$$

mit dem winkelabhängigen Absorptionskoeffizienten $\mu(\theta, E) = \mu(E) / \cos[\theta] = \mu / \cos[\theta]$. An Gleichung (3.19) ist erkennbar, dass es sich beim TEY-Modus um eine sehr oberflächensensitive Messmethode handelt. Die TEY-Intensität erhält man aus diesen beiden Gleichungen durch Integration über dz von $z = 0$ bis $z = \infty$ und Multiplikation mit einem Faktor G , der die mittlere Anzahl Sekundärelektronen, die durch die von einem einzelnen AUGER-Elektron ausgelöste Kaskade freigesetzt werden, berücksichtigt. Somit gilt:

$$I_{TEY} = \frac{I_0 \mu \lambda_e}{\cos[\theta]} \frac{1}{\mu \lambda_e / \cos[\theta] + 1} = \frac{I_0 \lambda_e}{\lambda_z} \mu \frac{1}{\lambda_e / \lambda_z + 1} \quad (3.21)$$

Dabei wurde $\lambda_z = \cos[\theta] / \mu$ definiert, das die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung in z -Richtung angibt. Im Grenzfalle $\lambda_z \gg \lambda_e$ folgt aus Gleichung (3.21) $I_{TEY} = I_0 G \lambda_e \mu / \cos[\theta]$ und die gemessene Absorption ist proportional zum Absorptionskoeffizienten. Im anderen Grenzfalle, $\lambda_z \ll \lambda_e$, hingegen ist $I_{TEY} \approx I_0 G \lambda_e / \cos[\theta]$. Man sieht, dass hier die Intensität nicht mehr vom Absorptionskoeffizienten abhängt, das Signal ist gesättigt. Dieser Fall kann dann eintreten, wenn die Absorption einer Volumenprobe unter streifendem Einfall gemessen wird oder die Energie der

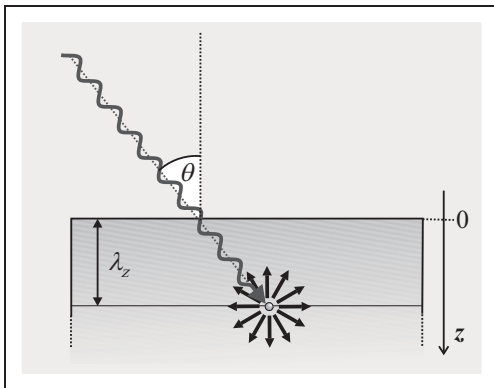


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des Aussen- und Eindringens eines AUGER-Elektrons in verschiedene mögliche Richtungen nach Absorption eines Photons bei streifendem Einfall auf eine halbumendliche Probe.

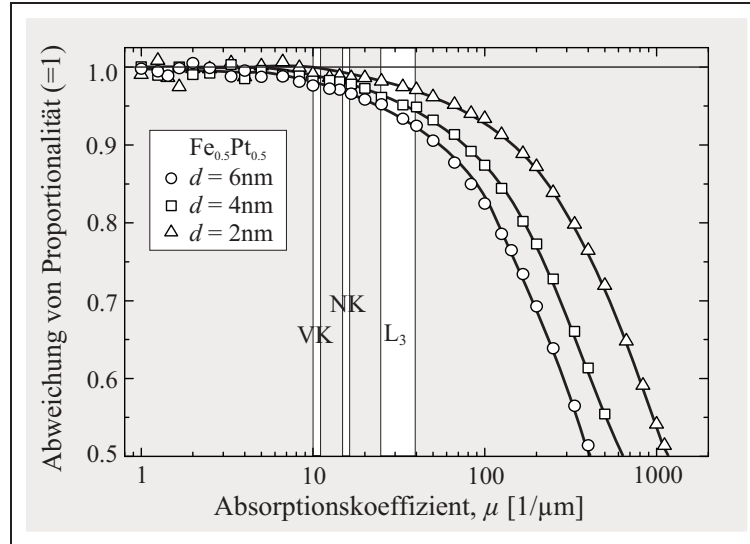


Abbildung 3.11: Abweichung des TEY-Signals von der Proportionalität zum Absorptionskoeffizienten für drei verschiedene Partikeldurchmesser. Weiß hinterlegt sind die Bereiche des Absorptionskoeffizienten im Vorkanten (VK)- und Nachkantenbereich (NK) sowie an der L_3 -Absorptionskante des Eisens in $Fe_{0.5}Pt_{0.5}$ -Nanopartikeln.

Photonen gerade die einer Absorptionskante ist. Eine Methode zur Berechnung des Sättigungseffekts bei Nanopartikeln auf der Basis einer Monte-Carlo-Simulation wurde von K. FAUTH entwickelt [72]. Die Abweichung des TEY-Signals von der Proportionalität zum Absorptionskoeffizienten wurde damit für verschiedene Partikelgrößen berechnet und ist in Abb. 3.11 als Funktion des Absorptionskoeffizienten dargestellt. Als Austrittstiefe der Elektronen aus einer Sphäre wurde dabei 2.5nm für $Fe_{0.5}Pt_{0.5}$ - und $Fe_{0.7}Pt_{0.3}$ -Partikel angenommen sowie 1.7nm für die Pt-reichen $Fe_{0.2}Pt_{0.8}$ -Partikel. Diese Änderungen der Austrittstiefe zeigen bei den Berechnungen für die verwandten Partikeldurchmesser quasi keinen Einfluss. Es ist erkennbar, dass die Abweichung des TEY-Signals von der Proportionalität zum Absorptionskoeffizienten für Partikel mit größerem Durchmesser bereits bei immer kleineren Absorptionskoeffizienten deutlich wird.

Im Bereich der $L_{3,2}$ -Absorptionskanten des Eisens für Partikel mit einem Durchmesser $d = 6$ nm beträgt diese Abweichung bereits 7%.

In Abbildung 3.12 ist die Abweichung experimenteller Daten für das μ_+ - und das μ_- -Spektrum als Funktion der Photonenenergie gezeigt sowie das zugehörige experimentelle XANES-Spektrum vor und nach der Sättigungskorrektur. Da die Abweichung des TEY-Signals aufgrund des energieabhängigen Absorptionskoeffizienten ebenfalls eine starke Energieabhängigkeit zeigt, werden nicht nur die absoluten Momente unterschätzt, sondern auch das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment. In Tabelle 3.3 sind einige Korrekturfaktoren für das magnetische Bahnmoment und das magnetische Spinmoment aufgeführt.

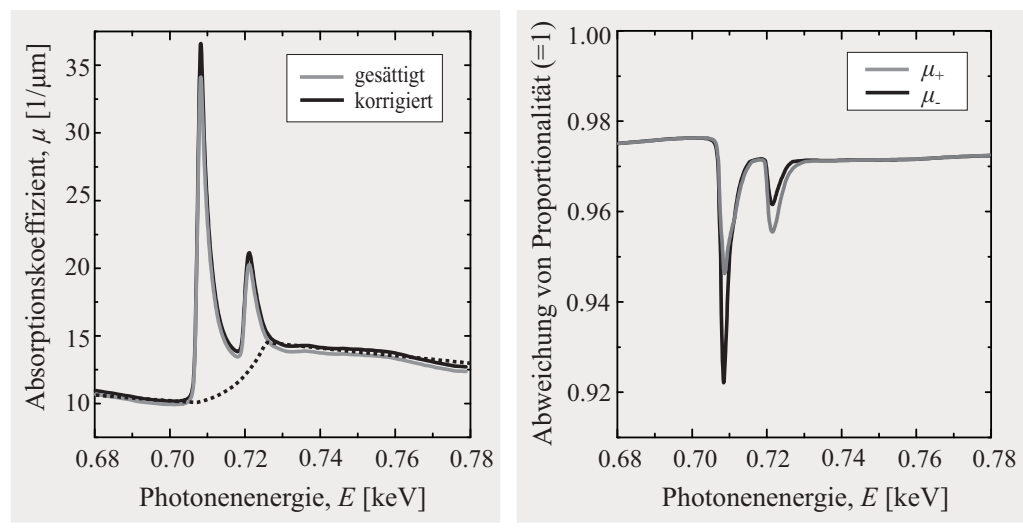


Abbildung 3.12: links: XANES an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens in $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln mit ca. 6nm Durchmesser vor (graue Linie) und nach Sättigungskorrektur (schwarze Linie). Die gestrichelte Linie ist der Absorptionskoeffizient nicht-resonanter atomarer Absorption aus [73]; rechts: Abweichung des TEY-Signals von der Proportionalität zum Absorptionskoeffizienten als Funktion der Energie für entgegengesetzte Richtungen der Magnetisierung.

| | ρ [g/cm ³] | $d = 2\text{nm}$ | | $d = 4\text{nm}$ | | $d = 6\text{nm}$ | |
|------------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------|------------------|-----------|------------------|-----------|
| | | μ_l^* | μ_s^* | μ_l^* | μ_s^* | μ_l^* | μ_s^* |
| $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ | 18.19 | - | - | - | - | 0.78 | 0.98 |
| $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ | 14.49 | - | - | 0.87 | 0.99 | 0.82 | 0.98 |
| $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ | 11.72 | 0.90 | 0.98 | - | - | - | - |

Tabelle 3.3: Korrekturfaktoren zur Bestimmung der magnetischen Momente aus TEY-Messungen der Röntgenabsorption im Sättigungsbereich

XMCD-Analyse Wie im Unterabschnitt 2.3.2 anhand eines einfachen Zwei-Stufen-Modells beschrieben, erhält man das XMCD-Signal durch Subtraktion zweier Absorptionsspektren, wobei das Vorzeichen der Spinpolarisation der angeregten Elektronen bezogen auf die der unbesetzten Endzustände verschieden sein muss. Zur Quantifizierung der magnetischen Spin- und Bahnmomente müssen nur die Gleichungen (2.53), (2.54) bzw. (2.55) herangezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass das Integral über die sog. *white line*, $\frac{1}{2}(\mu_+ + \mu_-)$, nur über die Intensität der Übergänge in die d-Niveaus im Energiebereich der L_3 - und L_2 -Kanten läuft und elektronische Übergänge in energetisch höhere unbesetzte Zustände davon erst separiert werden müssen. Im Fall der Absorption an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens werden diese Absorptionen nach Abzug der (linear genäherten) Steigung an der Vorkante und Normierung der experimen-

tellen Daten mit einer Zwei-Stufen-Funktion angenähert:

$$F_{2step} = \frac{1}{3} \left(\frac{2}{1 + \exp[E_{L3} - E]} + \frac{1}{1 + \exp[E_{L2} - E]} \right) \quad (3.22)$$

Dabei sind E_{L3} und E_{L2} die Energien an der jeweiligen Absorptionskante, bei denen die Steigung des Absorptionssignals maximal ist. Die Höhe der Stufen im Verhältnis 2:1 ergibt sich aus den unterschiedlichen Besetzungszahlen der Ausgangsniveaus. Die Abbildung 3.13 zeigt die Stufenfunktion, die die Absorption, die zu Übergängen ins Kontinuum führt (schraffierte Fläche), von der gesuchten, die die Elektronen aus den 2p- in die 3d-Zustände anregt (weiße Fläche), separiert.

Ist die Absorption an den Kanten allerdings sehr klein wie z.B. an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins, führt diese Methode zu großen Ungenauigkeiten. In diesem Fall wird ein Referenzspektrum (hier die $L_{3,2}$ -Absorption einer Au-Folie) an das auszuwertende Spektrum angepasst [74], d.h. die Energieskala verschoben und gestreckt, sodass die ausgeprägten EXAFS-Oszillationen möglichst genau übereinander liegen. Ein weiterer Unterschied bei der Auswertung der Spektren an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins ist, dass diese beiden Kanten mit verschiedenen Messungen aufgenommen werden, da sie um mehr als 1keV voneinander getrennt liegen. Dadurch stimmt die relative Intensität nicht, sodass das μ_0 -Spektrum für die beiden Kanten getrennt normiert werden muss und anschließend das Verhältnis von L_3/L_2 -Intensität auf $\kappa = 1 : 2.22$ gesetzt wird. Dieser Unterschied zum statistischen Werte von $\kappa = 1 : 2$ wurde experimentell von L. F. MATTHEISS und R. E. DIETZ in reinem Pt gefunden und erklärt mit den Unterschieden in den radialen Matrixelemente der L_3 - und L_2 -Übergänge [76] und beschreibt das Verhältnis der

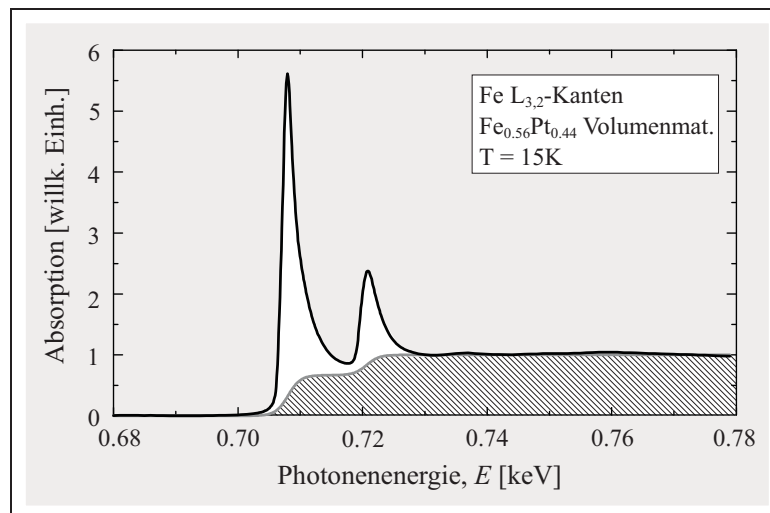


Abbildung 3.13: Normiertes Röntgenabsorptionsspektrum an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens in $Fe_{0.56}Pt_{0.44}$ -Volumenmaterial: Der Anteil an der Absorption, der durch Übergänge ins Kontinuum verursacht wird, ist schraffiert dargestellt.

Absorptionskoeffizienten bei Energien kurz oberhalb (E_o) und unterhalb (E_u) der Absorptionskanten:

$$\kappa = \frac{\mu_{L2}(E_u) - \mu_{L2}(E_o)}{\mu_{L3}(E_u) - \mu_{L3}(E_o)} \quad (3.23)$$

Mit denselben Normierungsfaktoren müssen dann auch die XMCD-Signale multipliziert werden. Ein Beispiel für die Normierung der Absorption an der L_3 -Kante des Platins ist in Abbildung 3.14 gezeigt. Wegen der Unterschiede der Absorptionsenergien von Pt und Au sollten die Daten zunächst um die Grenzenergie $-E_0$, bei der die Steigung des Absorptionssignals an der jeweiligen Absorptionskante maximal ist, verschoben werden. Diese beträgt bei Au an der L_3 -Kante ca. 11.926keV und bei Pt ca. 11.556keV. Anschließend wird von den Daten an der Pt-Kante eine Gerade abgezogen, um die Steigung an der Vorkante anzupassen und die Intensität der Absorption mit einem Faktor multipliziert, sodass die Spektren auch nach der Absorptionskante aufeinander liegen. Um die Unterschiede in der Frequenz der EXAFS-Oszillationen aufgrund unterschiedlicher Gitterkonstanten auszugleichen, wurde die Energieachse der Referenzspektren um einen Faktor gestreckt. Dieser Faktor muss für die Absorptionen an der L_3 - und L_2 -Kante gleich groß sein. Anschließend können das magnetische Bahn- und das Spinmoment pro unbesetztem Endzustand gemäß den Gleichungen (2.55) bestimmt werden. Dabei ist zu beachten, dass die Momente der Pt-Atome aufgrund der Normierungsprozedur pro Differenz der unbesetzten Endzustände von Pt und Au $\tilde{n} = n_h^{Pt} - n_h^{Au}$ errechnet werden. Um die absoluten Momente bestimmen zu können, müssen die Zahlen der unbesetzten Endzustände bekannt sein.

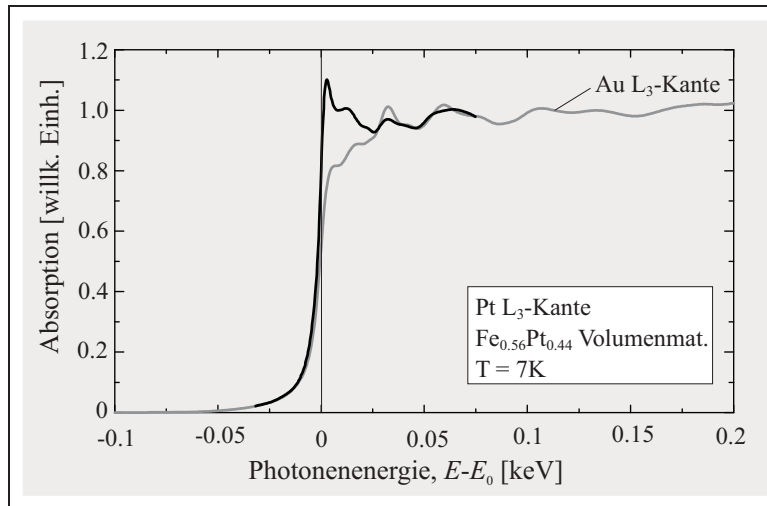


Abbildung 3.14: Das Röntgenabsorptionsspektrum an der L_3 -Kante des Platins in $Fe_{0.56}Pt_{0.44}$ -Volumenmaterial (schwarze Linie) wurde so normiert, dass es mit dem Spektrum, das an der L_3 -Kante einer Au-Referenzprobe aufgenommen wurde, übereinstimmt. Um die verschiedenen Gitterkonstanten und damit die unterschiedliche Frequenz der EXAFS-Oszillationen auszugleichen, wurde die Energieachse des Au-Spektrums gestreckt um den Faktor 1.18.

| Fe [at%] | 0 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 80 | 100 |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| a [nm] | 0.3920 | 0.3877 | 0.3853 | 0.3828 | 0.3804 | 0.3778 | 0.3755 | 0.2962 | 0.2861 |
| Struktur | fcc | fcc | fcc | fcc | fcc | fcc | fcc | bcc | bcc |
| n_h^{Fe} | - | 3.4053 | 3.4014 | 3.4007 | 3.4029 | 3.4071 | 3.4142 | 3.4214 | 3.4387 |
| n_h^{Pt} | 1.6398 | 1.6721 | 1.6932 | 1.7156 | 1.7386 | 1.7632 | 1.7868 | 1.8165 | - |

Tabelle 3.4: Anzahl der unbesetzten d-Zustände für Fe und Pt in chemisch ungeordneten Fe_xPt_{1-x} -Legierungen mit Gitterkonstanten aus der Literatur [54].

Diese wurden für Volumenmaterial mit der SPR-KKR-Methode errechnet und sind in Tabelle 3.4 aufgeführt.

Für Au mit der Gitterkonstanten $a = 0.4080\text{nm}$ ergab sich ein Wert von $n_h^{Au} = 0.6433$.

Während sich die Zahl der unbesetzten d-Zustände in dem in dieser Arbeit untersuchten Konzentrationsbereich von $x = 0.2\text{--}0.7$ der Fe-Atome in den Fe_xPt_{1-x} -Legierungen demnach um maximal 0.5% ändert, gibt es am Pt Änderungen von bis zu 7%. Daher wurden diese Rechnungen für jedes System mit der genauen Zusammensetzung und experimentell bestimmter Gitterkonstante durchgeführt. Eine Zusammenfassung der Ergebnisse für die untersuchten Fe_xPt_{1-x} -Schichten ist in Tabelle 8.1 auf Seite 129 aufgeführt.

EXAFS-Analyse Für die Auswertung der EXAFS wird zunächst die Energieskala getrennt für die einzelnen Absorptionskanten in die Wellenzahl k gemäß der Gleichung 2.56 umgerechnet. Dabei wird die Grenzenergie E_0 aus den experimentellen Daten wiederum bestimmt als die Energie, bei der die Steigung des Absorptionssignals maximal ist. Der Hintergrund wurde mittels des AUTOBK-Algorithmus [77] angepasst. Dabei wird eine lineare Regression des Vorkantenbereichs und eine Regression mit einem Polynom 2. Grades des Nachkantenbereichs vorgenommen. Die Darstellung des Hintergrunds nach der Absorptionskante erfolgt durch eine Spline-Funktion. Die Berechnung dieser Funktion wird in einem festgelegten Bereich von k -Werten durchgeführt. Als gute Wahl der unteren Grenze hat sich ein Wert von $k_{min} = 5/\text{nm}$ herausgestellt, die obere Grenze hängt von der Qualität der Daten ab. Je höher dabei das Signal/Rausch-Verhältnis ist, desto höher kann die obere Grenze angesetzt werden. Ein weiterer wichtiger Parameter ist die Grenzfrequenz R_{bkg} zur Optimierung der FOURIER-Transformierten zur Bestimmung der Hintergrundfunktion. Diese wird so optimiert, dass der Anteil der FOURIER-Transformierten der EXAFS-Funktion im Bereich $0\text{--}R_{bkg}$ minimal ist. In Abbildung 3.15 ist die Auswirkung der Wahl von R_{bkg} zur Bestimmung der Hintergrundfunktion auf die FOURIER-Transformierte der experimentellen Daten nach Abzug des Hintergrunds gezeigt. Bei sehr kleinen Werten von R_{bkg} steigt der niederfrequente Anteil im R -Raum, da auch der XANES-Bereich in die EXAFS-Funktion eingeht, die dort allerdings nicht gültig ist.

Auch die Wahl von R_{bkg} hängt von den experimentellen Daten ab: Je größer der Bereich im k -Raum, der deutliche EXAFS-Oszillationen zeigt, desto geringer ist der Einfluss von R_{bkg} , solange der XANES-Bereich ausgeschlossen bleibt. Ansonsten kann ein zu großer Wert für R_{bkg} dazu führen, dass ein Teil der EXAFS-Oszillationen höherer Frequenzen als Hintergrund gewertet werden. Bei der Wahl des optimalen Wertes von R_{bkg} muss also zwischen einer Erhöhung des niederfrequenten Anteils und der FOURIER-Transformierten und stärker ausgeprägten Oszillationen der Hintergrund-Funktion abgewogen werden. Als optimal haben sich hierbei Werte zwischen 1 und 1.5 erwiesen. Zur Berechnung der FOURIER-Transformierten und der Rück-Transformierten müssen nach Abzug des Hintergrunds ebenfalls Grenzwerte angegeben werden. In der Regel wurde $k_{min} = 20/\text{nm}$ und $k_{max} = 140/\text{nm}$ sowie $r_{min} = 0.05\text{nm}$ und $r_{max} = 1\text{nm}$ verwandt.

Die theoretisch berechnete EXAFS-Funktion setzt sich zusammen aus der Summe über die einzelnen Streupfade (Gleichung (2.58)). Zur Berechnung der möglichen Streupfade und der Bestimmung der EXAFS-Funktion wurde die von B. RAVEL entwickelte Software *Artemis* eingesetzt [78], die auf Algorithmen der Programme FEFFIT [79] und FEFF [80,81] beruht [82]. Zur Berechnung der Streupfade muss die Struktur des zu simulierenden Materials bekannt sein und jeder Atomsorte seine Gitterplätze zugewiesen werden. Da dies im Fall der hier untersuchten chemisch ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen nicht möglich ist, wurden die Streupfade für des Absorberatom in einer reinen Pt-Umgebung und in einer reinen Fe-Umgebung gleicher Struktur und gleicher Gitterkonstante berechnet und zur Simulation gewichtet und addiert. Die Gewichtung, aus der das Mischungsverhältnis bestimmt werden kann, kommt als Fitparameter hinzu. Als Maß für die Qualität der Übereinstimmung zwischen Simulation und experimentel-

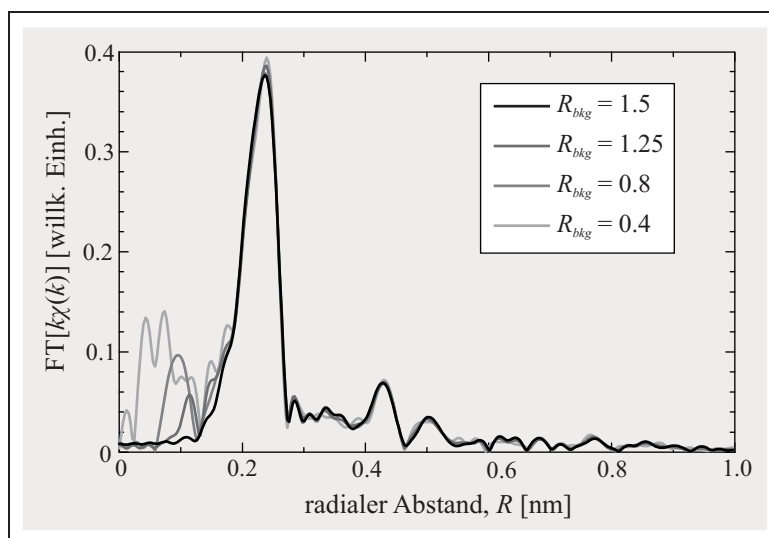


Abbildung 3.15: Einfluss der Festlegung des Parameters R_{bkg} bei der Bestimmung des Hintergrunds auf die FOURIER-Transformierte der experimentellen Daten (Details: s. Text)

len Daten gilt die gewichtete mittlere quadratische Abweichung

$$X^2 = \frac{N_u}{N} \sum_{i=1}^N \frac{f_i}{\epsilon_i}. \quad (3.24)$$

Dabei ist N die Anzahl der Datenpunkte, N_u die Anzahl unabhängiger Datenpunkte, f_i ist die Differenz zwischen experimentellen Daten und den simulierten und ϵ_i die Unsicherheit. Wenn keine systematischen Fehler vorliegen, sollte $X^2 \approx 1$ sein. Hier tritt allerdings ein systematische Fehler aufgrund der Unzulänglichkeiten in der EXAFS-Berechnung auf, sodass man für sehr gut mit dem Experiment übereinstimmende Simulationen einen Wert $X^2 \approx 10^2$ erwarten kann.

4. Probenherstellung und strukturelle Charakterisierung

4.1. Dünne Schichten

Die in dieser Arbeit untersuchten Schichten aus $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen, die zur Verfügung gestellt wurden von J.-U. THIELE, wurden durch zum Teil gleichzeitiges Sputtern von Fe- und Pt-Targets oder durch Sputtern eines Legierungs-Targets unter Argon-Atmosphäre bei einem Basisdruck von $1.33 \times 10^{-10}\text{Pa}$ hergestellt. Dabei wurde Fe und Pt bei Raumtemperatur mit einer Rate von 0.1nm/s auf $\text{MgO}(100)$ -Substrat deponiert. Zur Herstellung einer Schicht aus einer chemisch geordneten FePt-Legierung wurde währenddessen das Substrat geheizt. Die $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten wachsen so epitaktisch und sind quasi einkristallin [59]. Die Schichtdicke wurde mittels RUTHERFORD-Rückstreuung zu $(46 \pm 5)\text{nm}$ bestimmt wie auch die Zusammensetzung. In den Abbildungen 4.1 und 4.2 sind die Röntgendiffraktogramme für eine chemisch ungeordnete und eine chemisch geordnete Legierung gezeigt, die in der BRAGG-BRENTANO-Geometrie aufgenommen wurden. Zum schnelleren Vergleich mit Literaturdaten, die eventuell mit anderen Wellenlängen der Röntgenstrahlung aufgenommen wurden, erfolgte die Auftragung des Logarithmus der Intensität nicht über dem Winkel 2θ , sondern über der Wellenzahl

$$q = 4\pi \frac{\sin[\theta]}{\lambda}. \quad (4.1)$$

Ist die BRAGGSche Beugungsbedingung $2d_{hkl} \sin[\theta] = \lambda$ erfüllt, so gilt:

$$q_{hkl} = 4\pi \frac{\sin[\theta]}{\lambda} = 4\pi \frac{1}{d_{hkl}} = \frac{2\pi}{d_{hkl}} = \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \frac{2\pi}{a} \quad (4.2)$$

Die Positionen der Beugungspeaks sind in dieser Auftragung also nur noch abhängig von der Gitterkonstanten a . Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden diese Positionen mit der Software CaRIne [93] simuliert. Neben den Beugungspeaks der FePt-Schicht zeigen die Röntgendiffraktogramme Reflexe des $\text{MgO}(100)$ -Substrats und des Probenhalters aus Al. Das Anpassen der Simulationen für diese beiden Stoffe als Referenzmessung lieferte Gitterkonstanten von $a_{\text{MgO}} = (0.4215 \pm 0.002)\text{nm}$ und $a_{\text{Al}} = (0.4060 \pm 0.001)\text{nm}$, die sehr nahe an den Literaturwerten liegen (0.4200nm bzw. 0.4060nm).

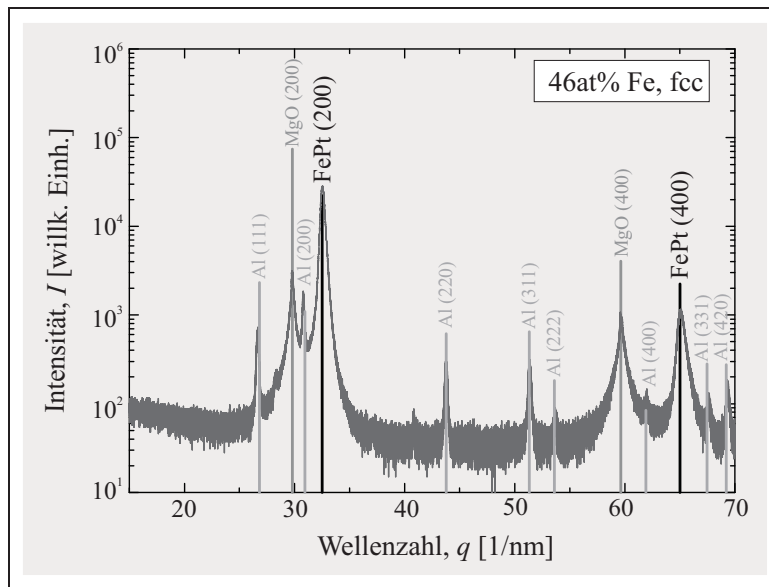


Abbildung 4.1: Röntgendiffraktogramm einer $Fe_{0.46}Pt_{0.54}$ -Schicht in fcc-Struktur. Die vertikalen Linien entsprechen simulierten Positionen der Beugungspeaks für FePt (schwarz), MgO (dunkelgrau) und Al (hellgrau).

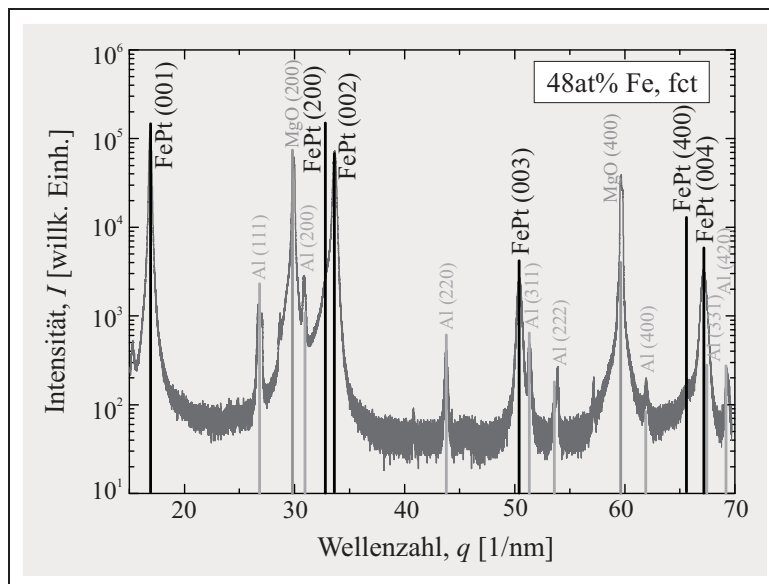


Abbildung 4.2: Röntgendiffraktogramm einer $Fe_{0.48}Pt_{0.52}$ -Schicht mit $L1_0$ -Symmetrie. Die vertikalen Linien entsprechen simulierten Positionen der Beugungspeaks für FePt (schwarz), MgO (dunkelgrau) und Al (hellgrau).

Die chemisch ungeordnete Legierung zeigt zusätzlich im untersuchten Winkelbereich nur die Reflexe der (200)- und (400)-Ebenen der FePt-Schicht (Abb. 4.1). Das bedeutet, dass eine starke Textur vorliegt und die Schicht entlang der [001]-Richtung auf dem Substrat wächst. Die Gitterkonstante entspricht $a = 0.3865\text{nm}$. Aufgrund der fcc-Struktur der Probe sind die Reflexe der (100)- und (300)-Ebenen nicht sichtbar. Diese treten erst mit der chemischen Ordnung auf, was in Abbildung 4.2 deutlich sichtbar ist. Auch die chemisch geordnete Probe hat eine starke Textur und wächst entlang der [001]-Richtung, d.h. es wachsen abwechselnd atomare Monolagen von Fe und Pt auf dem MgO-Substrat. Schwache Reflexe in der Nähe der (002)- und (004)-Beugungsspeaks lassen sich Beugungen an den (200)- bzw. (400)-Ebenen zuordnen. Dafür müsste man allerdings Gitterkonstanten von $a = 0.3840\text{nm}$ und $c = 0.3739\text{nm}$ annehmen, wobei c wieder entlang der [001]-Richtung liegt. Das bedeutet, bezogen auf die Legierung in fcc-Struktur, eine Stauchung des Gitters in c - und a -Richtung. Lässt man die schwachen Reflexe hingegen unberücksichtigt, so ergeben sich Gitterkonstanten von $a = 0.3870\text{nm}$ und $c = 0.3739\text{nm}$, was einer erwartungsgemäße Streckung der Einheitszelle entlang der a -Richtung entspricht. Woher die Reflexe ansonsten verursacht werden, konnte nicht geklärt werden. Das Verhältnis $c/a \approx 0.97$ ist jedenfalls bestätigt, wenn auch der Wert für a nur ungenau bestimmt werden konnte.

Neben Pt-reichen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Fe-reiche Legierungen untersucht. Die Röntgenbeugung zeigte dabei deutlich, dass eine 50nm dicke Schicht aus $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ noch eindeutig in fcc-Struktur vorliegt während $\text{Fe}_{0.77}\text{Pt}_{0.23}$ bereits eine bcc-Struktur aufweist. Dies ist daran sichtbar, dass das Diffraktogramm, das zu der $\text{Fe}_{0.77}\text{Pt}_{0.23}$ -Schicht gehört, einen (200)-Reflex zeigt, der zu einer völlig anderen Gitterkonstante gehört. Eine Auflistung der strukturellen Daten und ein Vergleich mit den Literaturwerten ist in Tabelle 4.1 zu finden. Die Gitterkonstanten sind im gesamten Bereich bis zu einem Fe-Gehalt von 72at% um weniger als 1% erhöht im Vergleich zu den Literaturdaten [54]. Dies lässt sich leicht durch einen Temperatureffekt erklären: Während die Literaturdaten bei 4.2K ermittelt wurden, wurden unsere Messungen bei Raumtemperatur durchgeführt, was eine etwas größere

| Fe [at%] | 27 ± 2 | 36 ± 2 | 46 ± 2 | 58 ± 2 | 67 ± 2 | 72 ± 5 | 77 ± 5 |
|-------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| Struktur | fcc | fcc | fcc | fcc | fcc | fcc | bcc |
| a [nm] | 0.3906 | 0.3887 | 0.3865 | 0.3835 | 0.3812 | 0.377 | 0.3028 |
| a_{lit} [nm] | 0.388 | 0.387 | 0.385 | 0.380 | 0.378 | 0.376 | |
| $ 1 - a/a_{lit} $ | 0.7% | 0.4% | 0.4% | 0.9% | 0.8% | 0.3% | |

Tabelle 4.1: Strukturdaten aus Röntgenbeugung und Vergleich mit Literaturwerten (vgl. Abb. 2.17). Der Fehler der experimentell bestimmten Gitterkonstanten beträgt $\pm 0.002\text{nm}$.

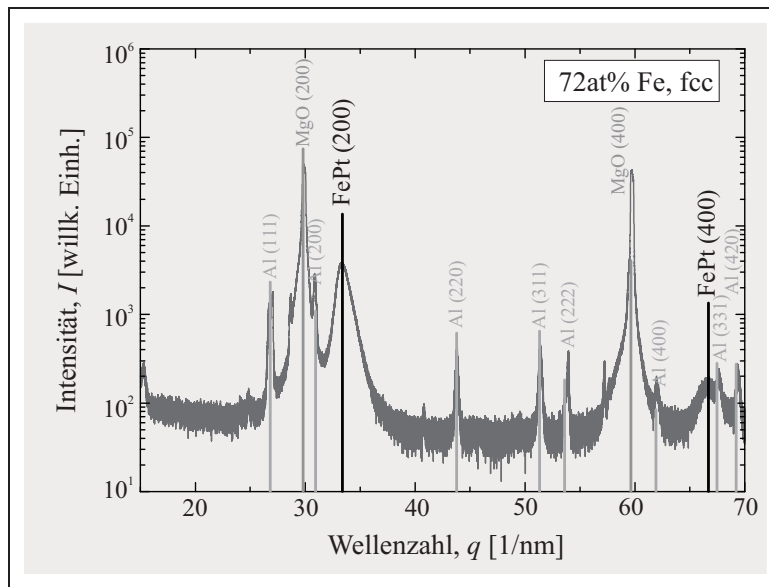


Abbildung 4.3: Röntgendiffraktogramm einer $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ -Schicht in fcc-Struktur. Die vertikalen Linien entsprechen simulierten Positionen der Beugungspeaks für FePt (schwarz), MgO (dunkelgrau) und Al (hellgrau).

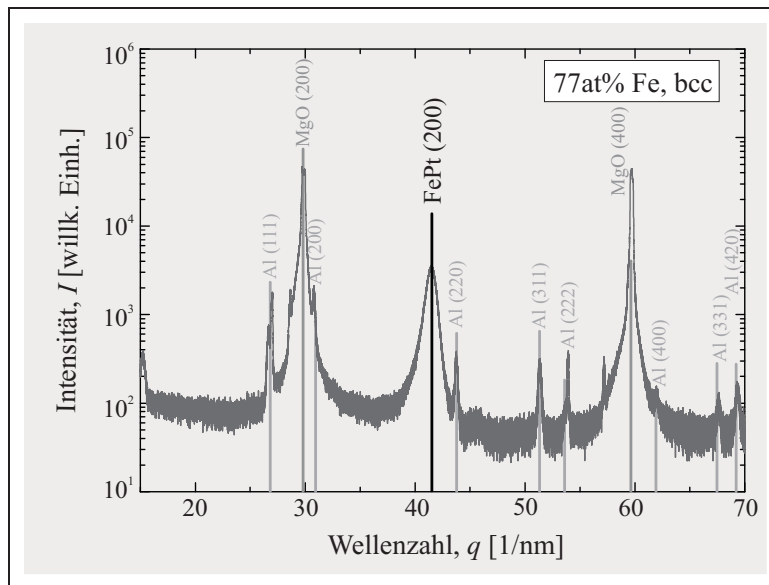


Abbildung 4.4: Röntgendiffraktogramm einer $\text{Fe}_{0.77}\text{Pt}_{0.23}$ -Schicht in bcc-Struktur. Die vertikalen Linien entsprechen simulierten Positionen der Beugungspeaks für FePt (schwarz), MgO (dunkelgrau) und Al (hellgrau).

Gitterkonstante liefert. Zudem wurde in der Literatur keine Angabe über die Größe des Fehlers in der Bestimmung der Gitterkonstanten und der Zusammensetzung gemacht. Eine Vergrößerung der Gitterkonstanten aufgrund des Wachstums auf dem Substrat ist unwahrscheinlich, da MgO eine größere Gitterkonstante besitzt, was zu einer Streckung der Einheitszelle des FePt in der Substrat-Ebene und demzufolge zu einer Stauchung senkrecht zum Substrat führt. Da nur die Abstände der Ebenen parallel zum Substrat bestimmt wurden, sollte man eine verringerte Gitterkonstante im Vergleich zum Literaturwert finden. Des Weiteren sind diese Effekte bei der Schichtdicke von 50nm wohl vernachlässigbar. Oxidation kann als Ursache ebenfalls ausgeschlossen werden, da für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten, die mit einer 2.5nm dicken Deckschicht aus Pd versehen sind, dieselbe Gitterkonstante gemessen wurde. Bei höherem Fe-Gehalt findet die Transformation in die bcc-Struktur statt. In Abbildung 4.5 ist die Gitterkonstante als Funktion des Fe-Gehalts grafisch dargestellt. Da die Messungen der Gitterkonstanten in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln, wie später gezeigt, auch bei Raumtemperatur durchgeführt wurden, werden als Referenzwerte die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Gitterkonstanten in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten benutzt. Da die Komposition mitunter etwas anders ist, wird die Abnahme der Gitterkonstanten in den Schichten mit steigendem Fe-Gehalt zwischen 27at% und 67at% linear interpoliert:

$$a(x) = 0.3969\text{nm} - x \cdot 2.2980 \times 10^{-2}\text{nm}. \quad (4.3)$$

Mithilfe dieser Funktion können die Gitterkonstanten, die zu beliebigen Zusammensetzungen in

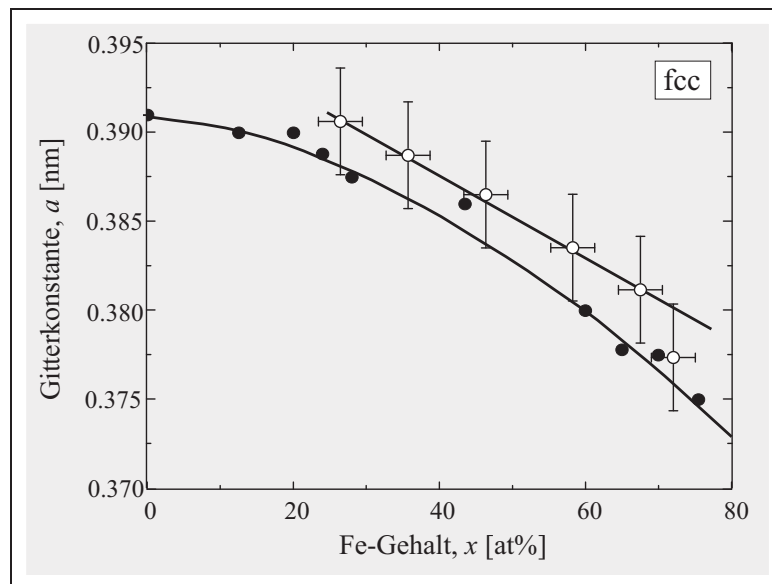


Abbildung 4.5: Gitterkonstante chemisch ungeordneter $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten als Funktion des Fe-Gehalts. Die schwarzen Kreise mit weißer Füllung sind die experimentellen Daten, die schwarze Linie ein linearer Fit. In schwarz sind zum Vergleich sind die Literaturwerte [62] eingezeichnet.

diesem Bereich gehören, berechnet werden, und dienen im Folgenden als Referenz für das entsprechende Volumenmaterial. Zu bemerken ist, dass diese Gleichung nicht dem VEGARDSchem Gesetz folgt: Für $x = 0$ ergibt sich eine Gitterkonstante von 0.3969nm, die nicht der Gitterkonstanten von reinem Pt (0.392nm) entspricht. Daher sollte die lineare Näherung auch nur in dem Bereich Verwendung finden, für den Messwerte vorhanden sind, und nicht extrapoliert werden.

4.2. $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel: Synthese und Selbstorganisation

Im Wesentlichen gibt es zwei verschiedene Herstellungsverfahren für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel: Die nass-chemische Synthese und die Synthese durch Kondensation in der Gasphase. In diesem Abschnitt werden beiden Methoden vorgestellt sowie verschiedene Möglichkeiten zur Einstellung der chemisch geordneten $L1_0$ -Phase diskutiert.

Synthese in der Gasphase $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel können durch die Methode der Inertgaskondensation hergestellt werden und in der Gasphase thermisch gesintert [83,84]. Der experimentelle Aufbau ist schematisch in der Abbildung 4.6 gezeigt. Von einem Legierungs-Target werden Fe- und Pt-Atome in einem kontinuierlichen Gasfluss eines He/Ar-Gemischs gesputtert. Im ersten Abschnitt, der Nukleationskammer mit gekühlten Wänden, nukleieren die Atome. Es bilden sich Primärpartikel, die im Gasfluss in den Sinterofen transportiert werden, in dem Temperaturen zwischen 20°C bis über 1000°C eingestellt werden können. Je nach Gasfluss beträgt die Flugzeit durch den Sinterofen zwischen 0.1s und 1s bevor die Partikel schließlich auf das Substrat treffen. Mit dieser Methode ist es möglich, $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel mit Durchmessern im Bereich $3\text{nm} < d < 10\text{nm}$ herzustellen, die einkristallin oder mehrfach verzweigt in ikosaedrischer Form vorliegen. Sowohl die Größe als auch die Morphologie können eingestellt werden durch Veränderungen des Gasdrucks und der Sintertemperatur [83,85]. Da-

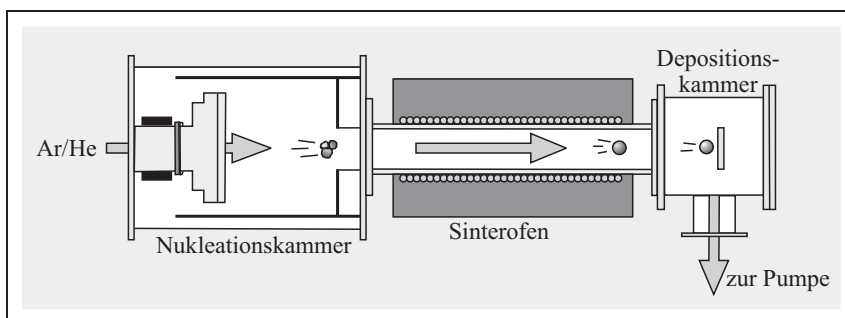


Abbildung 4.6: Schematische Darstellung der Kammer zur Partikel-Kondensation aus der Gasphase [83].

bei wurde festgestellt, dass die ikosaedrischen Nanopartikel thermisch äußerst stabil sind und nur schwer in die chemisch geordnete L1_0 -Phase überführt werden können. Eine Möglichkeit, die ikosaedrische Form zu destabilisieren und die Einstellung einkristalliner Partikel zu fördern, ist Sauerstoff während der Partikelherstellung anzubieten [86]. Eine häufigere Bildung der L1_0 -Phase konnte jedoch nicht beobachtet werden, was darauf hindeutet, dass die Volumendiffusion immer noch nicht ausreichend ist. Diese kann erhöht werden durch den Einlass von Stickstoff während des Sputter-Vorgangs und anschließendes thermisches Nachbehandeln, sodass der Stickstoff effundieren kann. Dadurch wird das Einstellen der L1_0 -Phase in dünnen FePt-Schichten erleichtert [87,88]. Dieses Verfahren wurde erfolgreich für die Herstellung der Nanopartikel übernommen [89,90]. Die im Rahmen dieser Arbeit magnetisch charakterisierten FePt-Nanopartikel wurden nach dieser Methode von O. DMITRIEVA hergestellt. Ein Vorteil dieser Synthesemethode ist die hohe chemische Reinheit der Partikel. Zudem könne die Partikel im Flug in die L1_0 -Phase überführt werden, was eine Agglomeration verhindert. Ein Nachteil ist die geringe Partikel-Ausbeute und, dass nach der Deposition auf ein Substrat die Positionen der Partikel statistisch verteilt sind. Dadurch gibt es auch Partikel, die sich berühren, d.h. zusätzlich zu der magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung tritt auch eine Austauschwechselwirkung zwischen einigen Partikeln auf, was die magnetischen Eigenschaften, die am Ensemble aller Partikel gemessen werden, verändern kann.

Nass-chemische Synthese Die nass-chemisch synthetisierten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel, die in dieser Arbeit untersucht wurden, wurden von S. SUN und V. SALGUEIRIÑO-MACEIRA hergestellt [5]. Dabei wird Pt in einem Platinacetylacetonat ($\text{Pt}(\text{acac})_2$) durch Hexadecan-1,2-diol in Dioctylether reduziert und alles auf ca. 100°C erhitzt. Anschließend werden Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) und die Tenside Ölsäure und Oleylamin hinzugefügt und der Ansatz weiter erhitzt, sodass das $\text{Fe}(\text{CO})_5$ thermisch zersetzt wird. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Partikel durch Zugabe von Ethanol ausgefällt und die übrige Flüssigkeit wird abgegossen. Das Dekantat wird nun in n-Hexan dispergiert und nach weiterem Hinzufügen von Ethanol und Tensiden zentrifugiert. Der Rückstand wird erneut in n-Hexan mit Tensiden dispergiert und zentrifugiert um ungelösten Rückstand zu entfernen. Anschließend werden die Partikel ein weiteres Mal durch Ethanol ausgefällt und in n-Hexan dispergiert. Man erhält so eine Suspension aus $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln, die umgeben sind von einer Hülle aus Ölsäure und Oleylamin, in Hexan. Unterschiedliche Zusammensetzungen der Legierung können durch Variation des Verhältnisses der Menge der Ausgangsstoffe erreicht werden. Dabei führte ein molares Verhältnis von 3:2 von $\text{Fe}(\text{CO})_5$: $\text{Pt}(\text{acac})_2$ zur Entstehung von $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.52}$, ein molares Verhältnis von 2:1 zur Entstehung von $\text{Fe}_{0.52}\text{Pt}_{0.48}$ und ein Verhältnis von 4:1 zur Entstehung von $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$. Die Größe liegt jeweils um 3nm und kann vergrößert werden durch späteres Hinzufügen wei-

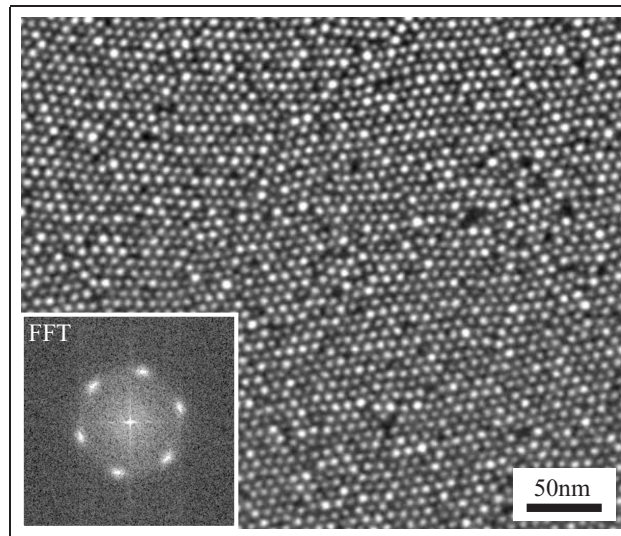


Abbildung 4.7: Selbstorganisierte $Fe_{0.56}Pt_{0.44}$ -Nanopartikel auf Si-Substrat. Die FOURIER-Transformierte verdeutlicht die hexagonale Anordnung.

terer Ausgangsstoffe. So ist es möglich, Nanopartikel bis zu einem Durchmesser von ca. 10nm zu synthetisieren.

Die Partikel wurden anschließend auf ein Substrat aufgebracht. Für Untersuchungen mit dem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) wurde als Substrat ein mit amorphem Kohlenstoff beschichtetes Cu-Netz, für XMCD-Messungen Substrate aus natürlich oxidiertem, Bor-dotiertem Si(100) und für FMR-Messungen zum Teil die gleichen Substrate oder poliertes Quarz-Glas verwandt. Die Hülle aus organischen Liganden, die die einzelnen Partikel umgibt, verhindert dabei, dass die Partikel sich berühren. Bringt man einen Tropfen der Suspension auf ein Substrat auf und lässt das Hexan langsam verdunsten, so ordnen sich die Partikel zum Teil in einem hexagonalem Übergitter an wie es in Abb. 4.7 zu sehen ist. Die Ordnung kann erhöht werden, indem ein Teil des Hexans durch Oktan ersetzt wird, was die Verdunstung verlangsamt und den Partikeln mehr Zeit zur Selbstorganisation lässt. Eine weitere Möglichkeit, die Ordnung zu

| Fe-Gehalt [at%] | 20 ± 5 | 32 ± 5 | 41 ± 5 | 48 ± 5 | 50 ± 5 | 53 ± 5 |
|-----------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| d [nm] | 6.2 | 3.6 | 6.6 | 3.4 | 6.3 | 2.7 |
| σ | 0.12 | 0.16 | 0.17 | 0.12 | 0.14 | 0.15 |
| Fe-Gehalt [at%] | 56 ± 5 | 59 ± 5 | 59 ± 5 | 60 ± 5 | 66 ± 5 | 70 ± 5 |
| d [nm] | 4.4 | 6.5 | 4.5 | 3.1 | 3.3 | 2.5 |
| σ | 0.14 | 0.13 | 0.15 | 0.13 | 0.33 | 0.16 |

Tabelle 4.2: Mittlerer Durchmesser und Standardabweichung der Größenverteilung der Fe_xPt_{1-x} -Nanopartikel

erhöhen ist das Hinzufügen von Oleylamin [91]. Für das Aufbringen der Partikel mittels der Rotationsbeschichtung (*Spin-Coating*, [92]) stellte sich heraus, dass Hexan am besten geeignet ist. Langsamer verdunstende Flüssigkeiten führten selbst bei niedriger Rotationsgeschwindigkeit zu einer extrem geringen Bedeckung ($< 10\%$). Bei der Verwendung von Hexan wurden die besten Ergebnisse (Abb. 4.7) bei Rotationen mit 6000U/min oder 3000U/min für die Dauer von 60s erzielt. Nach der Präparation wurden an mehreren Stellen der Proben Aufnahmen mit einem Rasterelektronenmikroskop (*scanning electron microscope*, SEM) gemacht, um die Gleichmäßigkeit der Bedeckung zu überprüfen. Aus diesen Bildern sowie TEM-Aufnahmen wurde für die verschiedenen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel die Größenverteilung analysiert. Alle Verteilungen der Durchmesser sind logarithmische Normalverteilungen, deren Mittelwerte und Standardabweichungen in Tabelle 4.2 zusammengefasst sind. Bis auf die $\text{Fe}_{0.66}\text{Pt}_{0.34}$ -Partikel zeigen alle Ensembles Monodispersität bei einer Standardabweichung von ca. 10-15% .

Hochauflösende TEM-Aufnahmen zeigen, dass die Partikel einkristallin sind. Die Abbildung 4.8 zeigt eine solche Aufnahme zusammen mit der FOURIER-Transformierten. Die Partikel liegen in einer fcc-Struktur vor und es gibt keinerlei Hinweise auf eine chemische Ordnung. Dieses wird ebenfalls durch Röntgenbeugung (*x-ray diffraction*, XRD) sowie EXAFS bestätigt. Näheres zur Struktur der Nanopartikel ist in Abschnitt 4.5 zu finden.

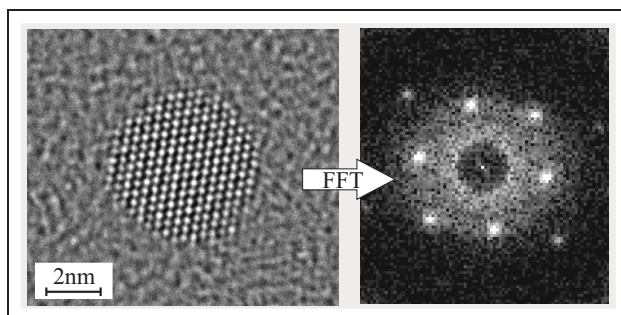


Abbildung 4.8: Hochauflösende TEM-Aufnahme eines FePt-Nanopartikels und FOURIER-Transformierte [94]

Um die chemisch geordnete $L1_0$ -Phase einzustellen ist eine thermische Nachbehandlung der Partikel nach Abscheidung auf dem Substrat nötig. Durch die Zersetzung der organischen Liganden und der erhöhten Mobilität der Partikel auf dem Substrat bei hohen Temperaturen, kommt es insbesondere bei kleinen Nanopartikeln mit Durchmessern unter 6nm zu Agglomeration der Partikel (s. Abschnitt 7.2). In der Literatur lassen sich verschiedene Vorschläge finden zur Vermeidung der Partikelagglomeration beim Tempern. Zwei davon sollen an dieser Stelle kurz erwähnt werden:

- (i) Die Nanopartikel können über spezielle Moleküle, z.B. (3-Aminopropyl)-Dimethyl-Ethoxysilan ($\text{C}_7\text{H}_{19}\text{NOSi}$, APDMES) [95] oder anderen funktionalen Amino-Silanen [96],

mit dem Substrat verbunden werden. Dazu werden die Verbindungs-Moleküle auf die natürlich oxidierten Si-Substrate aufgebracht, sodass sie über sehr stabile Si-O-Bindungen mit dem Substrat verbunden sind. Im zweiten Schritt werden die organischen Liganden, die die Partikel umgeben, durch passende funktionale Amino-Gruppen ersetzt [97,98]. Nach dieser Präparation konnte die Probe aus FePt-Nanopartikeln mit Durchmessern um 4.4nm 30 Minuten lang bei 800°C getempert werden, ohne dass die Partikel agglomerierten [95]

- (ii) Eine sehr direkte Methode Agglomeration zu verhindern, über deren erfolgreiche Anwendung in der Literatur berichtet wird, ist das Abdecken der Nanopartikel mit Kohlenstoff [99] oder die Einbettung der Nanopartikel in eine NaCl-Matrix vor dem Tempern. In letzterem Verfahren wird fein gemahlenes NaCl in die Suspension der Partikel in Hexan gegeben. Nachdem das Hexan verdunstet ist, kann das Pulver getempert werden und das NaCl anschließend gewaschen. D. Li et al. konnten so zeigen [100], dass bei einem Mischungsverhältnis von 400:1 (NaCl:FePt) FePt-Nanopartikel mit Durchmessern um 4nm acht Stunden lang bei 700°C getempert werden konnten, ohne dass die Partikel agglomerierten.

4.3. Plasmaverfahren zum Entfernen von Kohlenstoff und Reduktion von Oxiden

Zum Entfernen der organischen Liganden, die die nass-chemisch synthetisierten Nanopartikel umhüllen, sowie zur Reduktion der Fe-Oxide, die sich insbesondere an der Oberfläche bilden, wurden die Proben mit einem Wasserstoffplasma in situ gereinigt. Ein Foto der Plasmakammer, wie sie an der Experimentierkammer der Beamline ID12 der ESRF angebracht ist, ist in Abbildung 4.9 zu sehen. Schematisch dargestellt ist die Position der Elektrode, mit der das rf-Plasma mit der Standardfrequenz von 13.56MHz gezündet wird sowie die Probenposition und der Transferweg. Der Zünddruck des Wasserstoffs beträgt ca. 50Pa bei einer Leistung von 50W. Die Vorspannung („bias“) beträgt dabei ca. 580V. Nach dem Zünden wurde der Druck des Wasserstoffs auf 5Pa reduziert und die Probe in das Plasma gebracht.

Unter diesen Bedingungen sind Fe-Oxide nach ca. 15min vollständig reduziert, nach ca. 30min sind auch die organischen Liganden, Ölsäure und Oleylamin, durch das Wasserstoffplasma entfernt, was eine schonendere Methode gegenüber der oftmals verwendeten *Veraschung* durch ein reaktives Sauerstoffplasma [108,109] darstellt. Die Effizienz des Plasmas wurde durch Messungen an der K-Kante des Kohlenstoffs und den L_{3,2}-Kanten des Eisens überprüft. In Abbildung 4.10 ist die Absorption an der K-Kante des Kohlenstoffs der Liganden umhüllten Na-

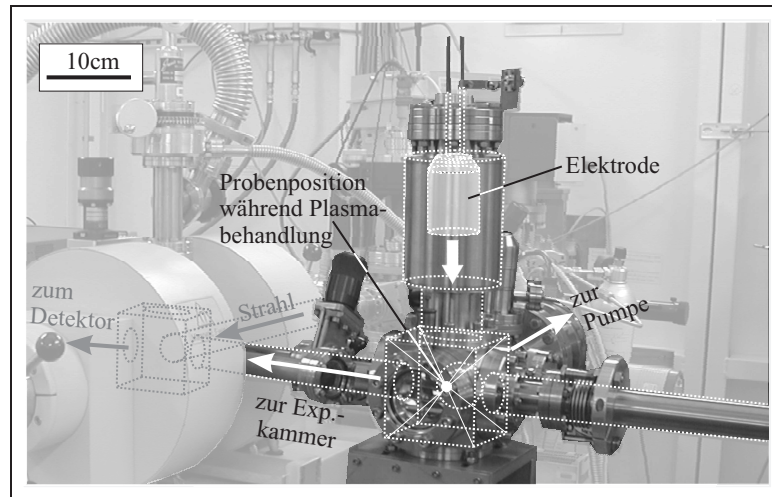


Abbildung 4.9: Foto der Plasmakammer an der Experimentierkammer der Beamline ID12.

nopartikel gezeigt (a) und zum Vergleich dazu Absorptionsspektren in diesem Energiebereich von Methan [110] und Ethan [111]. Unsere Probe zeigt bei ca. 0.285keV Absorptionen, die zu Übergängen in die antibindenden π^* -Molekülorbitale der Ölsäure und des Oleylamins führen, bei ca. 0.288keV liegen die Übergänge in die RYDBERG-Zustände knapp unterhalb der Ionisierungsschwelle und bei ca. 0.293keV Übergänge in die antibindenden σ^* -Zustände der C-C-Einfachbindungen. Diese sind bezogen auf die beiden Alkane zu höheren Energien verschoben aufgrund der unterschiedlichen Bindungslänge [112,113]. Diesen Effekt kann man auch

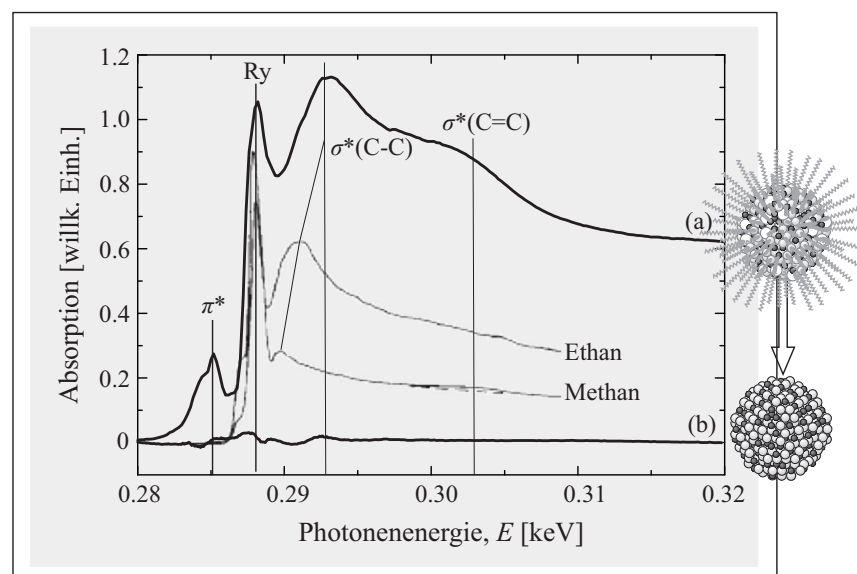


Abbildung 4.10: Absorption an der K-Kante des Kohlenstoffs der unbehandelten Partikel (a) und der Partikel nach Wasserstoffplasma-Behandlung (b). Zum Vergleich sind zwei Spektren von Alkanen [110,111] gezeigt.

schon in den Referenzspektren von Methan und Ethan sehen. Hinzu kommen noch bei Ölsäure und Oleylamin Übergänge in die antibindenden σ^* -Zustände der C-C-Doppelbindung bei ca. 0.330keV. Nach einer 30-minütigen Wasserstoffplasma-Behandlung sind alle organischen Liganden entfernt und das Absorptionsspektrum zeigt keine Peaks mehr (Abb. 4.10 (b)). Zur Normierung aller Absorptionsspektren an der Kohlenstoffkante wurde eine Messung an einem mit Sauerstoffplasma gereinigtem Si-Substrat verwandt.

4.4. Oxididentifikation

XAS-Analysen von Partikel-Ensembles zeigen, dass die Ligandenhülle die Nanopartikel nicht vor Oxidation schützt. Allgemein gibt es vier Arten von Eisenoxiden: FeO (Wüstit) liegt bei Temperaturen oberhalb 198K in NaCl-Struktur vor und ist bei Temperaturen unterhalb 850K metastabil [101]. Ein weiteres Oxid ist Fe_3O_4 (Magnetit), das in einer inversen Spinell-Struktur kristallisiert (Abb. 4.11). Darin ordnen sich die divalenten Eisenionen (Fe^{2+}) auf Plätze, die oktaedrisch von Sauerstoffionen umgeben sind, während sich die trivalenten Eisenionen (Fe^{3+}) gleichmäßig auf die Oktaeder- und Tetraeder-Plätze verteilen. Das Fe_3O_4 ist bei Raumtemperatur ferrimagnetisch. Am stärksten oxidiert liegt das Eisen in Fe_2O_3 vor, das in zwei verschiedenen Formen existiert: $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Maghemit) liegt ebenfalls in einer inversen Spinell-Struktur vor, allerdings sind hierbei zusätzliche Leerstellen auf einigen Oktaederplätzen, während $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Hämatit) eine Korund-Struktur bildet und bei Raumtemperatur schwachen Ferromagnetismus zeigt [102]. Bei Temperaturen unterhalb 263K ist es ein Antiferromagnet.

Wie aus der Literatur bekannt [103,104], besteht das Oxid der Nanopartikel aus einer Mischung aus Fe_3O_4 und Fe_2O_3 . Das wurde qualitativ bestätigt durch Simulation experimenteller Daten der (Oberflächen-)oxidierten Nanopartikel wie es in Abbildung 4.12 für $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ -Nanopartikel gezeigt ist. Dabei wird das experimentelle Spektrum als Addition der Spektren oxidfreier $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ -Nanopartikel sowie Referenzspektren [105] von Fe_2O_3 und Fe_3O_4 dar-

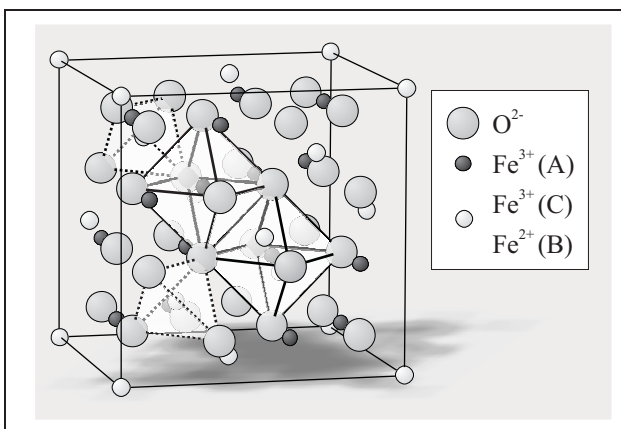


Abbildung 4.11: Einheitszelle des Fe_3O_4 mit Kennzeichnung einiger Fe-Ionen auf Tetraederplätzen (A) und Oktaederplätzen (B), (C).

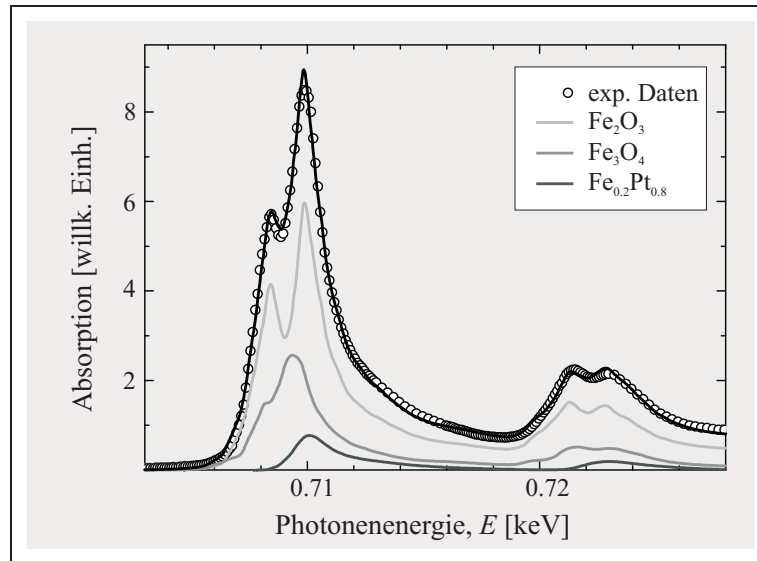


Abbildung 4.12: Die experimentelle XANES an oxidierten $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ -Nanopartikeln (Kreise) lässt sich simulieren (schwarze Linie) durch ein Addition der Spektren oxidfreier $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ -Partikel (dunkelgraue Linie), Fe_3O_4 (graue Linie aus [105]) und Fe_2O_3 (hellgraue Linie aus [105]).

gestellt. Da das oxidierte Fe wahrscheinlich an der Oberfläche zu finden ist und daher stärker zum experimentellen Spektrum beiträgt, kann durch diese einfache Simulation nur eine qualitative Aussage über die Art des Oxids gemacht werden. Aus diesen Simulationen folgt, dass mit steigendem Fe-Gehalt die Bildung von Fe_3O_4 immer häufiger auftritt, was in Tabelle 4.3 für Nanopartikel gleicher Größe zusammengefasst ist. Während der Anteil der nicht oxidierten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierung zusammen mit dem Anteil des Fe_2O_3 für die $\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80}$ -Nanopartikel über 80% des XANES-Signals ausmacht und der Anteil des Fe_3O_4 somit unter 20% liegt, besteht das XANES-Signal der $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ -Nanopartikel bereits zu über 70% aus der Absorption des Fe_3O_4 während metallisches Fe in verschwindend geringem Maße beiträgt. Diese Partikel zeigten auch in TEM- und SEM-Aufnahmen eine ausgeprägte Kern-Hülle-Struktur, sodass vermutlich durch

| Fe-Gehalt, x [at%] | 20 ± 5 | 41 ± 5 | 50 ± 5 | 59 ± 5 |
|------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ | 0.30 ± 0.05 | 0.25 ± 0.05 | 0.22 ± 0.05 | ≈ 0 |
| Fe_2O_3 | 0.50 ± 0.05 | 0.40 ± 0.05 | 0.45 ± 0.05 | 0.25 ± 0.05 |
| Fe_3O_4 | 0.20 ± 0.05 | 0.35 ± 0.05 | 0.33 ± 0.05 | 0.75 ± 0.05 |

Tabelle 4.3: Anteile der Absorption von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 an den experimentellen XANES-Spektren von Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser um 6nm (nur qualitativ).

die Oxidhülle kein Absorptionssignal vom metallischen Fe im nicht oxidierten Kern im TEY detektiert werden konnte.

Noch deutlicher kann die Abhängigkeit der Art des Oxids vom Fe-Gehalt in der Veränderung des XMCD-Signals beobachtet werden, anhand dessen auch die Art des Fe_2O_3 identifiziert werden kann. In Abb. 4.13 ist ein XANES-Spektrum sowie das dazugehörige XMCD-Signal von Fe_3O_4 [106] gezeigt. Das charakteristische XMCD-Signal lässt sich zusammensetzen aus dem XMCD der Fe^{2+} -Ionen auf Oktaeder-Plätzen (A), Fe^{3+} -Ionen auf Oktaeder-Plätzen (C) und Fe^{3+} -Ionen auf Tetraeder-Plätzen (B) [107]. Das XMCD-Signal der Fe-reichen Partikel weist eine gute Übereinstimmung mit dem des Fe_3O_4 auf, während das der Fe-armen Partikel quasi keine Veränderung gegenüber dem Dichroismus metallischem Eisens zeigt. Das bedeutet, dass es sich bei dem Oxid der Fe-armen Partikel weder um Fe_3O_4 noch um $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ handelt, sondern um ein Oxid ähnlich dem $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, das im Volumenmaterial antiferromagnetisch ist und dann keinen Beitrag zum XMCD-Signal liefert. Es lässt sich bei der Oxidation der Nanopartikel vermuten, dass sich nicht alle magnetischen Momente der Fe^{3+} -Ionen kompensieren und so durchaus ein Beitrag im Dichroismus des Eisens in oxidischer Umgebung vorliegen kann.

Ein Einfluss der Liganden auf die Oxidbildung oder die magnetischen Eigenschaften der oxidierten Partikel wurde nicht gefunden. Dazu wurden die Partikel nach der Reinigung durch das Wasserstoffplasma ausgeschleust und an Luft gelagert. Die Messung der XANES und des XMCD an den Partikeln, die zwar immer noch ligandenfrei, aber nun wieder oxidiert waren, zeigte keinen Unterschied zu den unbehandelten Partikeln: Es gab weder eine Veränderung in den Anteilen der Fe-Oxide am XANES-Spektrum noch im XMCD-Signal, also auch keinen messbaren Einfluss auf die magnetischen Eigenschaften.

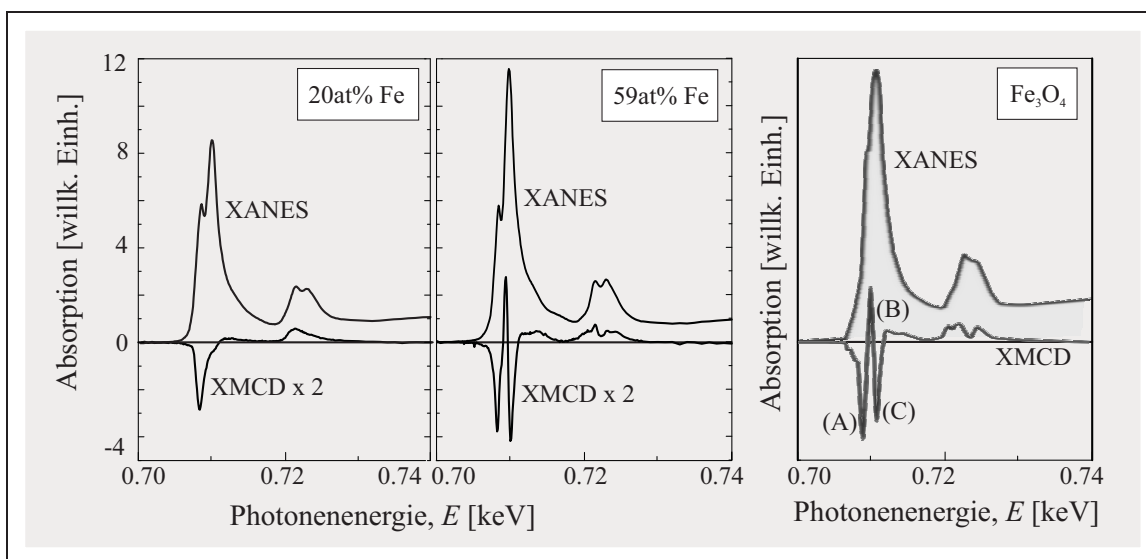


Abbildung 4.13: XANES und XMCD oxidierter $\text{Fe}_{0,20}\text{Pt}_{0,80}$ - und $\text{Fe}_{0,59}\text{Pt}_{0,41}$ Nanopartikel mit einem mittlerem Durchmesser von 6nm und von Fe_3O_4 [106]

4.5. Legierungsbildung und Gitteraufweitung in Nanopartikeln

Die Analyse der Gitterkonstanten mittels XRD zeigt, dass die Nanopartikel mit einem Durchmesser kleiner als 6nm eine im Vergleich zu denen der Schichten vergrößerte Gitterkonstante haben. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 4.14 sichtbar. Dort sind die Röntgendiffraktogramme von einem Ensemble von Fe_{0.56}Pt_{0.44}-Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm und einem Ensemble größerer Fe_{0.50}Pt_{0.50}-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm in einer Grafik gezeigt. Die Lage der Beugungspeaks ist zu kleineren Wellenzahlen verschoben, was einer größeren Gitterkonstanten entspricht. Diese Vergrößerung der Gitterkonstanten kann nicht durch den (kleinen) Unterschied in der Zusammensetzung verursacht sein, da die kleineren Partikeln einen etwas höheren Fe-Gehalt haben und demzufolge eine kleinere Gitterkonstante haben müssten. Zur Analyse wurden die Diffraktogramme als Intensität in Abhängigkeit des Winkels 2θ aufgetragen und mit einer Überlagerung von GAUSS-Kurven gefittet, deren Maxima bestimmt sind durch die Beugungsbedingung $2d_{hkl} \sin[\theta] = \lambda$ mit h, k, l gerade oder ungerade. Die Halbwertsbreite $\Delta(2\theta)_{1/2}$ ist gegeben durch die Kristallitgröße L und beträgt:

$$\Delta(2\theta)_{1/2} = (2 \ln[2])^{-1/2} \frac{\lambda}{L} \left(1 - \left(\frac{\lambda}{2d_{hkl}} \right)^{-1/2} \right) \quad (4.4)$$

Die vollständige Funktion zur Beschreibung der experimentellen Daten lässt sich schreiben als:

$$I = I_0 + \sum_{h,k,l} \frac{I_{h,k,l}}{\sqrt{\pi/2}} \frac{L}{\lambda} \sqrt{2 \ln[2] (1 - \iota^2)} \cdot \exp \left[-4 \ln[2] (1 - \iota^2) \frac{L^2}{\lambda^2} (2\theta - 2 \arcsin[\iota])^2 \right] \quad (4.5)$$

mit $\iota = \lambda/(2d_{h,k,l})$. Die aus der Anpassung an die experimentellen Daten gewonnenen Werte sind in Tabelle 4.4 zusammengestellt. Die Kristallitgröße ist in beiden Fällen etwas kleiner als der mittlere Partikeldurchmesser, der durch die Analyse von TEM- und SEM-Bildern bestimmt wurde, wahrscheinlich aufgrund der Oxidhülle. Um die Gitterkonstante des entsprechenden Volumenmaterials mit denen der Nanopartikel vergleichen zu können, werden die Werte für die 50 nm dicken Fe_xPt_{1-x}-Schichten gemäß der Gleichung (4.3) interpoliert, sodass man für eine Fe_{0.50}Pt_{0.50}-Legierung, wie sie bei den Partikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm vorliegt, eine Gitterkonstante von $a = (0.385 \pm 0.002)\text{nm}$ erhält, was im Rahmen des Fehlers mit dem Wert für die Gitterkonstante innerhalb der Nanopartikel übereinstimmt. Im Falle der kleineren Nanopartikel beträgt die zugehörige Gitterkonstante aus den Analysen der Schichten $(0.384 \pm 0.002)\text{nm}$. Die der Nanopartikel ist aber dem gegenüber um ca. 1% erhöht.

Um eine Aufweitung der Gitterkonstanten durch Gitterverzerrungen aufgrund der Oxidhülle oder der organischen Liganden an der Oberfläche ausschließen zu können, wurde die Gitter-

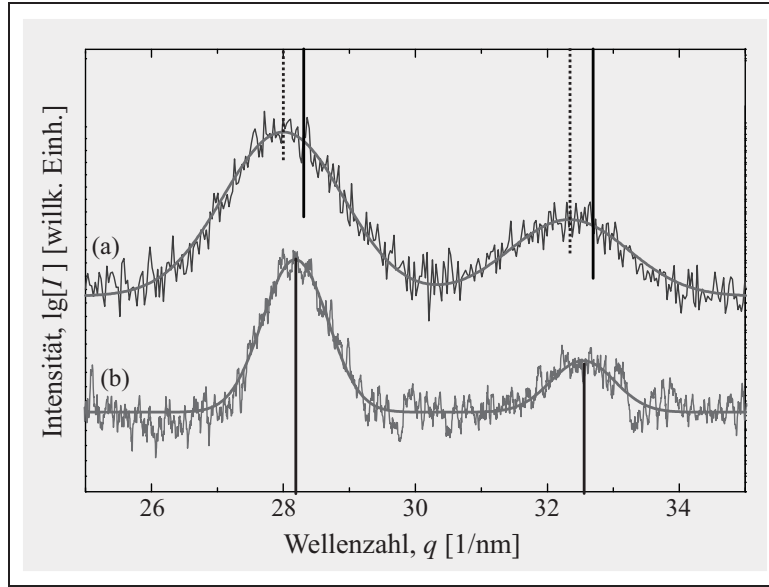


Abbildung 4.14: Röntgendiffraktogramme von $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm (a) und von $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm (b). Die vertikalen durchgezogenen Linien markieren die Position der Peaks gemäß der interpolierten Gitterkonstanten der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten gleicher Zusammensetzung.

konstante ebenfalls durch Analyse der EXAFS-Oszillationen bestimmt, die an Nanopartikeln an der Pt L_3 -Kante nach einer Wasserstoffplasma-Behandlung gemessen wurden. Diese sind in Abbildung 4.15 zusammen mit den Daten, die an einer $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Volumenprobe gemessen wurden, dargestellt. Man sieht insbesondere bei großen Wellenzahlen ($k > 100/\text{nm}$) die Abweichung in der Wellenlänge bzw. Frequenz der Oszillationen der Absorption der Nanopartikel im Vergleich zum Volumenmaterial. Es ist auch deutlich zu sehen, dass diese Abweichung nicht vom Oxid oder der Ligandenhülle verursacht wird, da sie für die mit Wasserstoffplasma gerei-

| | $\text{Fe}_{56}\text{Pt}_{44}$ | $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ |
|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Durchmesser, d [nm] | 4.4 ± 0.2 | 6.3 ± 0.2 |
| Kristallitgröße, L [nm] | 3.0 ± 0.2 | 5.6 ± 0.2 |
| Gitterkonstante, a_{np} [nm] | 0.388 ± 0.002 | 0.386 ± 0.002 |
| Volumengitterkonst., a [nm] | 0.384 ± 0.002 | 0.385 ± 0.002 |
| $a_{np}/a - 1$ | 1.0% | 0.3% |

Tabelle 4.4: Aus XRD bestimmte Kristallitgröße und Gitterkonstante verschieden großer Nanopartikel und der Vergleich mit der Gitterkonstanten 50nm dicker Schichten, die durch Interpolation experimenteller Daten (Gleichung. 4.3) erhalten wurden.

nigten Partikel genauso groß ist.

Zur Quantifizierung der Gitterkonstanten wurden die EXAFS-Oszillationen simuliert. In den Simulationen mit der Software *Artemis* [78], die auf Algorithmen der Programme FEFFIT [79] und FEFF [80,81] beruht [82] (Details in Unterabschnitt 3.2.4 auf S. 51ff.), wurden nur Streuungen an den nächsten Nachbarn der Absorberatome berücksichtigt. Da es sich um eine chemisch ungeordnete Legierung handelt, wurden zwei Modelle zur Berechnung der Intensität addiert: In einem wird angenommen, dass das Absorberatom (Pt) nur von Pt-Atomen als nächste Nachbarn umgeben ist, im anderen nur von Fe-Atomen. Die Gewichtung der Intensitäten aus diesen Modellen ist ein weiterer Fit-Parameter und eine Möglichkeit, die chemische Zusammensetzung in nächster Nachbarschaft zum Absorber zu bestimmen. Im Falle der $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Volumenprobe ist die beste Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten gefunden worden bei einer Gitterkonstanten von (0.383 ± 0.003) nm und einer Zusammensetzung, die $\text{Fe}_{0.54}\text{Pt}_{0.46}$ entspricht. Diese ist in guter Übereinstimmung zu der mittels der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) bestimmten ($\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$) und zeigt, dass dieses einfache Modell durchaus sinnvolle Werte liefert. Die experimentellen EXAFS-Daten, die an den Nanopartikeln aufgenommen wurden, weisen insbesondere in ihrer FOURIER-Transformierten bereits deutliche Unterschiede zu der des Volumenmaterials auf: Um den ausgeprägten Peak der Intensität aus den Einfachstreuungen erscheinen nunmehr zwei Schultern. Der Vergleich mit Referenzmessungen an Fe und Pt (Abb. A.8 auf Seite 142) zeigt, dass dies ein Hinweis auf eine Pt-reiche Umgebung ist. Die beste Übereinstimmung der Simulation mit experimentellen Daten ergibt sich auch für eine Zusammensetzung von $\text{Fe}_{0.38}\text{Pt}_{0.62}$. So wird nur die mittlere Zusammensetzung

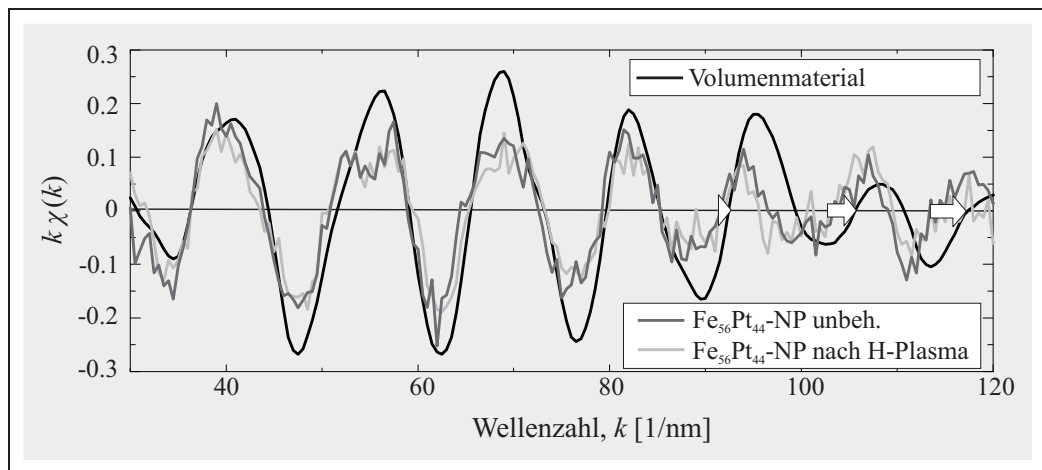


Abbildung 4.15: EXAFS-Oszillationen gemessen an einer $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Volumenprobe (schwarze Linie), an unbehandelten $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Nanopartikeln (graue Linie) und an den Nanopartikeln nach der Entfernung organischer Liganden und Reduktion der Oxide (hellgraue Linie).

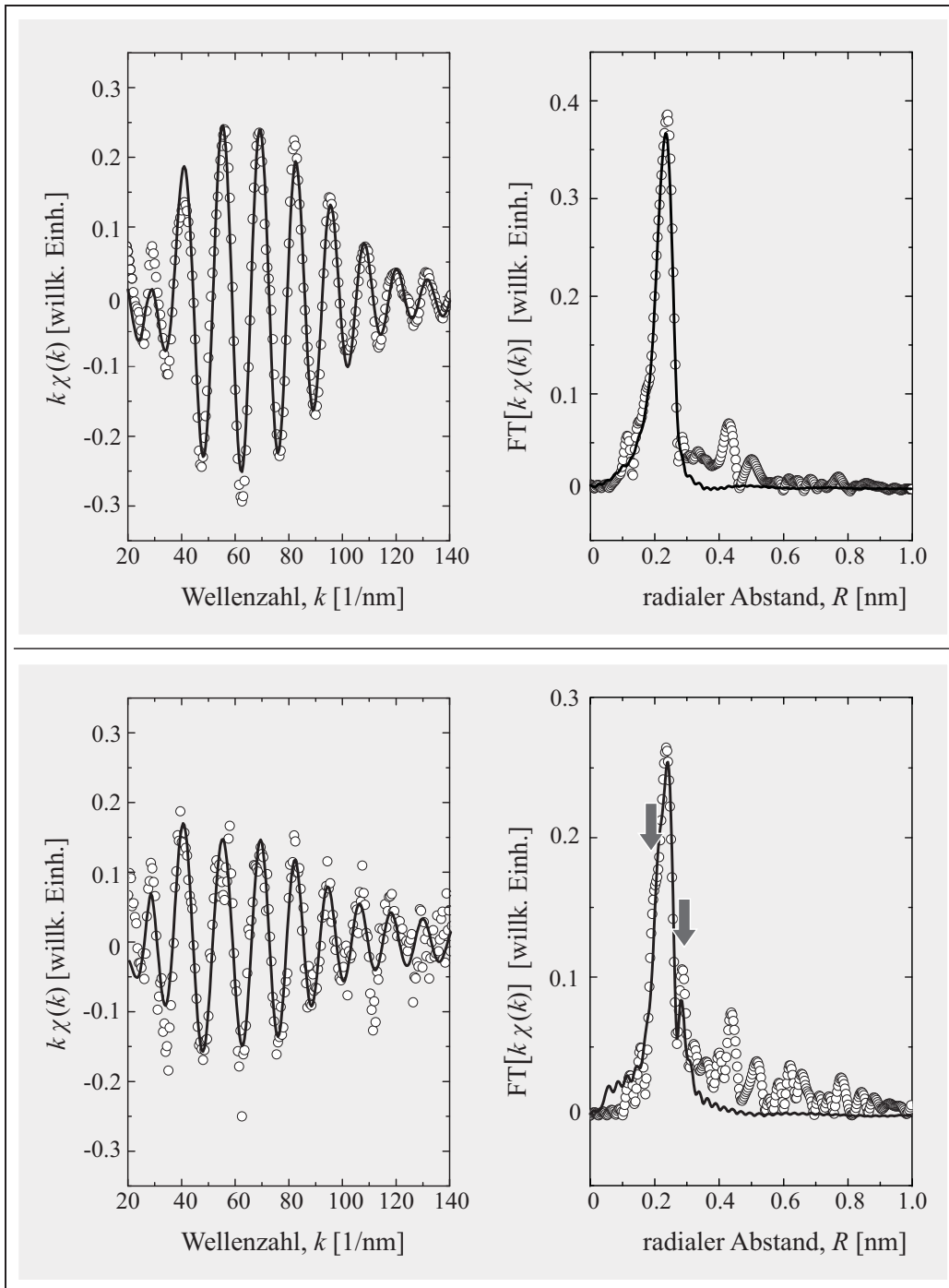


Abbildung 4.16: EXAFS-Analyse an einer Volumenprobe (oben) und Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm (unten) aus einer $Fe_{0.56}Pt_{0.44}$ -Legierung gemessen an der L_3 -Kante des Pt: Die experimentellen Daten sind durch Kreise, die Simulationen durch durchgezogenen Linien dargestellt.

| | Volumenmaterial | Nanopartikel |
|---------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| Gitterkonstante, a [nm] | 0.384 ± 0.002 (XRD) | 0.388 ± 0.002 (XRD) |
| | 0.383 ± 0.003 (EXAFS) | 0.387 ± 0.004 (EXAFS) |
| | 0.384 ± 0.002 (Referenz) | 0.389 ± 0.006 (HR-TEM, ED) |
| Fe-Gehalt, x [at%] | 56 ± 2 (EDX) | 56 ± 5 (EDX) |
| | 54 ± 4 (EXAFS) | 38 ± 8 (EXAFS) |

Tabelle 4.5: Gitterkonstanten bei Raumtemperatur und Zusammensetzungen von Volumenmaterial und $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 4.4nm derselben nominalen Zusammensetzung, bestimmt mit unterschiedlichen Methoden. Die Zusammensetzungen, die durch EXAFS-Analysen ermittelt wurden, entsprechen der Zusammensetzung nur in der Nähe der Pt-Atome.

in der Nähe der Pt-Atome bestimmt. Da die Zusammensetzung über ein Partikel gemittelt laut EDX-Analyse $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ ist, folgt daraus, dass Pt in Pt-reicher und Fe in Fe-reicher Umgebung vorliegt und somit keine homogene Legierung innerhalb der Partikel gebildet wurde. Die Gitterkonstante in dieser Simulation beträgt 0.388nm, was sehr gut mit der Gitterkonstanten der Nanopartikel überstimmt, die aus der XRD-Analyse bestimmt wurde.

In Tabelle 4.5 sind die Werte für die Gitterkonstante und der Zusammensetzung aus den Simulationen der EXAFS-Oszillationen zusammen mit den Werten gezeigt, die mittels anderer Methoden bestimmt wurden wie XRD, EDX sowie HR-TEM-Analysen und Elektronenbeugung (*electron diffraction*, ED) im TEM. Als Referenz für die Gitterkonstante des Volumenmaterials dient wieder die interpolierte Gitterkonstante aus den XRD-Messungen an verschiedenen 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten.

Durch die sehr gute Übereinstimmung der Werte für die Gitterkonstanten, kann die Gitteraufweitung in den Nanopartikeln von ca. 1% im Vergleich zum Volumenmaterial bzw. den 50nm dicken Schichten als gesichert angesehen werden. Da diese auch in den oxid-freien Nanopartikeln auftritt, ist sie anscheinend eine Eigenschaft der Nanopartikel, die evtl. durch einen größeren Wärmeausdehnungskoeffizienten verursacht wird. Aufschluss darüber geben könnten Messungen der Gitterkonstanten bei tiefen Temperaturen und nicht –wie hier– bei Raumtemperatur. Hinweise auf die inhomogene Verteilung der Fe- und Pt-Atome innerhalb der Nanopartikel gibt es nicht nur aus den in diesem Abschnitt präsentierten strukturellen Daten, sondern auch aus den magnetischen Momenten, wie in Abschnitt 6 diskutiert wird.

5. Kompositionsabhängigkeit magnetischer Eigenschaften

5.1. Anisotropien in dünnen Schichten

Zur Bestimmung der Anisotropie im Volumenmaterial wurden FMR-Messungen bei Raumtemperatur an $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten einer Dicke von 50nm durchgeführt, wobei die Abhängigkeit des Resonanzfeldes vom Polarwinkel und vom Azimut der Richtung des externen Magnetfeldes bezüglich der Probenebene analysiert wurde. Der Azimut wurde ausgehend von der (100)-Richtung des MgO-Substrats gemessen, da sich diese leicht identifizieren lässt als eine leichte Bruchrichtung. Spätere XRD-Analysen zeigten, dass auch bei Fe-reichen Schichten die kristallografischen Richtungen parallel zu denen des Substrats ausgerichtet sind. Die Anisotropie wurde aus der Winkelabhängigkeit der Resonanzfelder bestimmt durch Simulationen mit einem auf der LLG-Gleichung basierenden Programm von A. ANISIMOV [114].

Bei der Pt-reichen Probe, die die niedrigste CURIE-Temperatur besitzen sollte, wurden die Messungen ebenfalls bei einer Temperatur von 5K durchgeführt, um eine Verringerung der Anisotropie aufgrund thermischer Effekte auszuschließen. Im Rahmen der Messgenauigkeit wurde keine Änderung festgestellt, allerdings konnte aufgrund des experimentellen Aufbaus nur der Polarwinkel bei tiefen Temperaturen variiert werden. Die dabei möglicherweise auftretenden Änderungen der kubischen Anisotropie, die weitaus kleiner als die Formanisotropie ist, kann so nur schwer festgestellt werden. Allerdings weist diese i.a. eine stärkere Temperaturabhängigkeit auf als die Formanisotropie, die bei diesen Schichtdicken im Wesentlichen durch die Magnetisierung hervorgerufen wird.

Die FMR-Spektren der $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Dabei ist auf der Abszisse der Winkel (Polarwinkel oder Azimut) und auf der Ordinatenachse das Magnetfeld aufgetragen. Die Intensität ist die Amplitude des FMR-Signals, d.h. der Wert der ersten Ableitung der absorbierten Mikrowellenleistung nach dem externen Magnetfeld. Grau wie im z.B. Bereich um den Punkt ($\theta = 60^\circ | B = 1.2\text{T}$) bei Variation des Polarwinkels bzw. ($\varphi = 45^\circ | B = 0.25\text{T}$) bei Variation des Azimuts entspricht dabei jeweils der Null. Dunklere Farben bedeuten

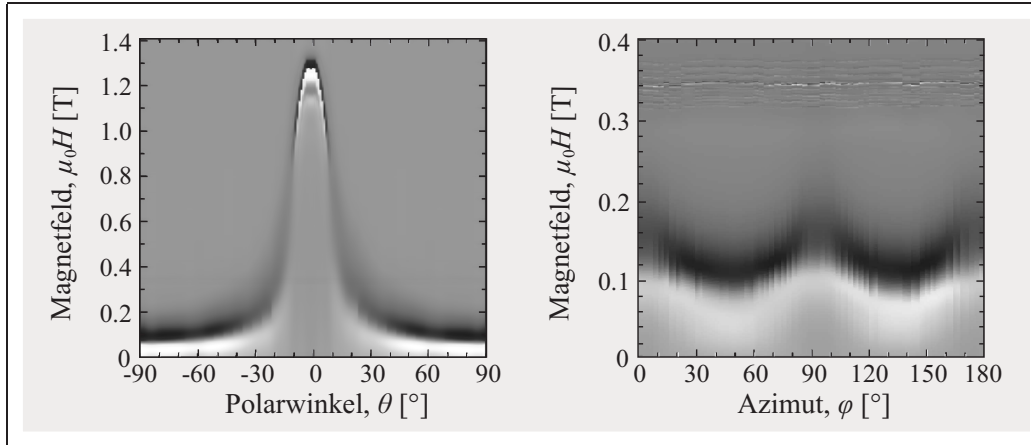


Abbildung 5.1: Intensitätsplots der polaren (links) azimutalen (rechts) Winkelabhängigkeit der Amplituden der ersten Ableitung der FMR-Absorption einer 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schicht mit einem Fe-Gehalt von 46at% bei Raumtemperatur und $\nu \approx 10\text{GHz}$.

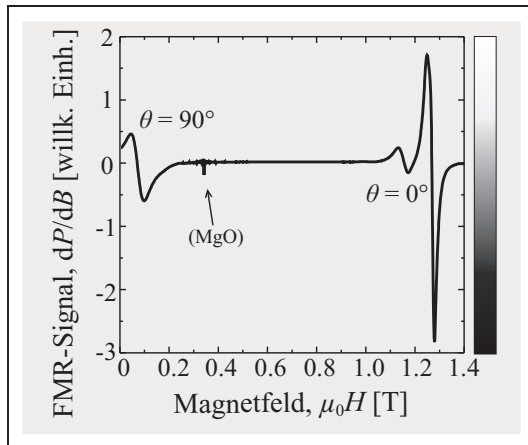


Abbildung 5.2: Zwei FMR-Spektren, d.h. die Ableitung der absorbierten Mikrowellenleistung der $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht bei Raumtemperatur und $\nu \approx 10\text{GHz}$ für zwei verschiedene Polarwinkel. Die Intensitätsplots der Amplituden wie in Abb. 5.1 kommen so zustande, dass jeder Stärke des FMR-Signals eine Graustufe zugeordnet wird wie in der rechten Graustufen-Skala dargestellt.

negative Werte des FMR-Signals, hellere Farben positive. Die Resonanzfelder liegen also bei konstantem Winkel beim Übergang von helleren zu dunkleren Farben (vgl. Abb. 5.2).

In dieser Auftragung ist sofort erkennbar, dass die Polarwinkelabhängigkeit mit einem Maximum zwischen 0 und 180° von einer uniaxialen Anisotropie verursacht wird, während die Azimutabhängigkeit mit zwei Maxima zwischen 0 und 180° auf eine kubische Anisotropie hinweist. Ebenfalls ist erkennbar, dass um $\theta = 0$, d.h. bei Messungen mit dem externen Magnetfeld senkrecht zur Schichtebene, die Linienbreite schmäler ist als bei Messungen mit dem Magnetfeld in der Schichtebene, was auf das Auftreten von Zwei-Magnonen-Streuprozessen hinweist, worauf im Abschnitt 5.4 näher eingegangen werden wird. Um $\theta = 0$ herum wird auch eine zweite Absorptionslinie bei kleineren Feldern sichtbar, die durch die Anregung von stehenden Spinwellen erklärt werden kann (s. Abschnitt 5.3).

In Abbildung 5.3 sind ebenfalls als Intensitätsplots die Amplituden der FMR-Spektren bei Variation des Azimuts für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten verschiedener Zusammensetzungen gezeigt. Man kann sehen, dass die Linien sehr breit sind mit Ausnahme der sehr Fe-reichen Schichten. Dies

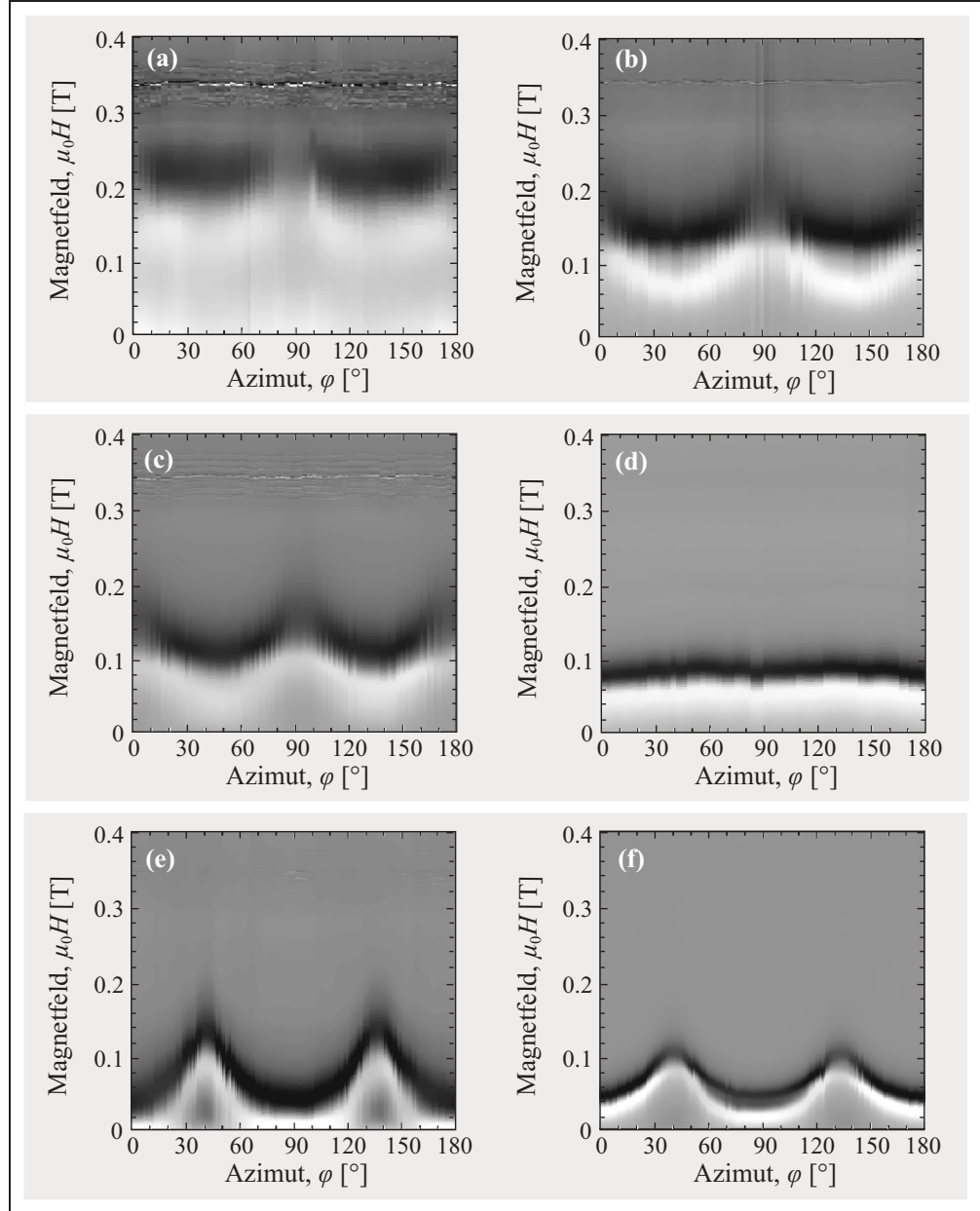


Abbildung 5.3: FMR-Intensitätsplots der azimuthalen Winkelabhängigkeit in 50nm dicken Fe_xPt_{1-x} -Schichten verschiedener Zusammensetzungen: (a) $Fe_{0.27}Pt_{0.73}$, (b) $Fe_{0.36}Pt_{0.64}$, (c) $Fe_{0.46}Pt_{0.54}$, (d) $Fe_{0.58}Pt_{0.42}$, (e) $Fe_{0.67}Pt_{0.33}$, (f) $Fe_{0.72}Pt_{0.28}$.

führt entsprechend zu einem großen Fehler in der Bestimmung des Resonanzfeldes. Des Weiteren muss zur Bestimmung der Anisotropie die Magnetisierung bekannt sein. Hier konnte sie direkt aus der effektiven Magnetisierung M_{eff} , die für die Abhängigkeit des Resonanzfeldes vom Polarwinkel verantwortlich ist, gewonnen werden: Zur Überprüfung, ob die effektive Magnetisierung

$$M_{eff} = 2K_{2\perp}/(\mu_0 M) - \mu_0 M, \quad (5.1)$$

einen Anisotropieterm $K_{2\perp}$ enthält, wurde M_{eff} als Funktion der FMR-Intensität betrachtet.

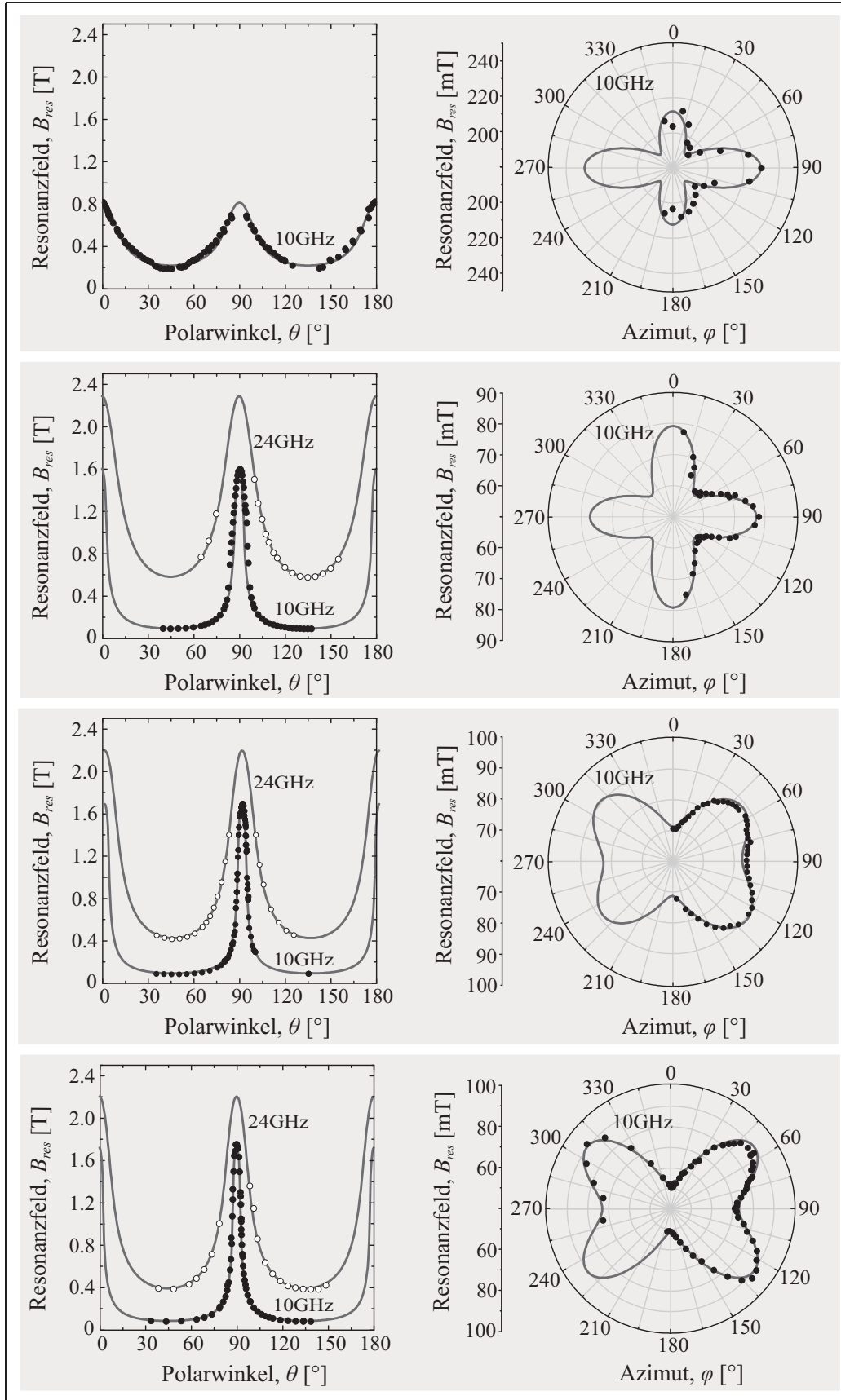


Abbildung 5.4: Winkelabhängigkeiten des FMR-Resonanzfeldes bei Frequenzen von 10GHz (●) und 24GHz (○) und deren Simulation (durchgezogene Linien) für 50nm dicke Fe_xPt_{1-x} -Schichten verschiedener Zusammensetzungen. Von oben nach unten: $Fe_{0.27}Pt_{0.73}$, $Fe_{0.46}Pt_{0.54}$, $Fe_{0.58}Pt_{0.42}$, $Fe_{0.67}Pt_{0.33}$.

Die FMR-Intensität ist proportional zum magnetischen Moment und damit –bei bekannter Probengröße– ein Maß für die Magnetisierung M . Es stellte sich heraus, dass sich in der grafischen Darstellung von M_{eff} als Funktion der FMR-Intensität eine Ursprungsgerade ergibt. Damit entspricht die effektive Magnetisierung der Magnetisierung ohne einen zusätzlichen messbaren Anisotropieterm, also $M_{\text{eff}} \approx M$.

Die ausgewerteten Resonanzfelder und deren Simulation sind in Abbildung 5.4 dargestellt.

Neben der Formanisotropie, die die Magnetisierung in die Probenebene zwingt (M_{eff}), und einer kubischen Anisotropie (K_4), die in einer fcc- Struktur erwartet wird, tritt eine uniaxiale Anisotropie in der Probenebene auf ($K_{2\parallel}$). Diese kann durch Stufenkanten des Substrats entlang einer Richtung verursacht werden oder auch wachstumsinduziert sein. Aufgrund der großen Schichtdicke von 50nm sollten allerdings Stufenkanten des Substrats keinen messbaren Einfluss mehr auf die Anisotropie der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schicht haben.

Die Werte der Anisotropien sind in Tabelle 5.1 aufgeführt. Der Betrag der kubischen Anisotropie steigt mit zunehmendem Fe-Gehalt (außer für $\text{Fe}_{0.58}\text{Pt}_{0.42}$) von der Größenordnung 10^3J/m^3 bis 10^4J/m^3 und nähert sich dem Wert von reinem Fe in einer bcc-Struktur an, der $4.5 \times 10^4\text{J/m}^3$ beträgt. Für Fe in einer fcc-Struktur liegt die Anisotropie im Bereich einiger weniger kJ/m^3 [117] wie es auch hier für die Pt-reichen Proben der Fall ist. In allen Proben liegt die uniaxiale Anisotropie in der Probenebene ebenfalls im Bereich von etwa 10^3J/m^3 und immer mit der schweren (oder leichten) Richtung entlang einer Richtung, die um ca. 5° gegenüber der (100)-Richtung des Substrats verkippt ist. Für die Pt-reichen Schichten einschließlich der

| Fe-Gehalt, x [at%] | 27 ± 2 | 36 ± 2 | 46 ± 2 | 48 ± 5 |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------------|
| Struktur | fcc | fcc | fcc | fcc |
| krist. leichte Richtung | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ | $\langle 111 \rangle$ |
| Magnetisierung, M_{eff} [10^6A/m] | 0.35 ± 0.02 | 0.59 ± 0.02 | 0.80 ± 0.02 | |
| kub. Anisotropie, $ K_4 $ [kJ/m^3] | 2.8 ± 1.5 | 3.7 ± 1.0 | 4.6 ± 1.0 | $(K_2 > 10^6\text{J/m}^3)$ |
| uniax. Anisotropie, $ K_{2\parallel} $ [kJ/m^3] | 1.5 | 1.3 | 0.48 | |
| Fe-Gehalt, x [at%] | 58 ± 2 | 67 ± 2 | 72 ± 5 | 77 ± 5 |
| Struktur | fcc | fcc | fcc | bcc |
| krist. leichte Richtung | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ | $\langle 100 \rangle$ |
| Magnetisierung, M_{eff} [10^6A/m] | 1.06 ± 0.02 | 1.08 ± 0.01 | 1.20 ± 0.05 | 1.30 ± 0.05 |
| kub. Anisotropie, $ K_4 $ [kJ/m^3] | 1.6 ± 0.5 | 7.02 ± 0.8 | 29 ± 3 | 20 ± 2 |
| uniax. Anisotropie, $K_{2\parallel}$ [kJ/m^3] | 1.5 | 5.9 | 0.3 | 0.3 |

Tabelle 5.1: Zusammenfassung der Werte der Anisotropien der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten sowie die kristallografische leichte Richtung der Magnetisierung und die Magnetisierung.

$\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht liegt eine der schweren Richtungen oder (mittelschweren Richtungen) parallel zur (100)-Richtung des Substrats, während bei den Fe-reichen Schichten ein Winkel von 45° dazwischen liegt.

Um entscheiden zu können, ob dies an einer kompositionsabhängigen Änderung der leichten Richtung in der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schicht liegt oder einfach daran, dass die Fe-reichen Schichten um 45° gedreht auf dem MgO-Substrat aufwachsen, wurde in der XRD eine sog. *Rocking-curve* erstellt. Es zeigte sich, dass sowohl in der $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht als auch in der $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ -Schicht die (220)-Richtung parallel zur (220)-Richtung des Substrats liegt. Daraus folgt, dass bis zu einem Fe-Gehalt von ca. 46at% die $\langle 111 \rangle$ -Richtungen die leichten Richtungen der Magnetisierung sind und für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten, die mehr Fe enthalten sind die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die leichten Richtungen der Magnetisierung wie es für bcc-Fe bekannt ist. (Bei einer leichten Richtung der Magnetisierung entlang der (110)-Richtung könnte die Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes nicht nur mit einem K_4 -Term simuliert werden, es müssten Terme höherer Ordnung (K_6) mit einbezogen werden, was hier nicht nötig war.) Dieser Übergang ist bekannt von $\text{Fe}_x\text{Ni}_{1-x}$ -Legierungen. Dabei sind für Ni-reiche Zusammensetzungen die leichten Richtungen ebenfalls entlang der $\langle 111 \rangle$ -Richtungen wie es im reinen Ni-Volumenmaterial der Fall ist. Bei Fe-reichen Zusammensetzungen sind wieder die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen die leichten Richtungen der Magnetisierung. Da Ni und Pt im Periodensystem der Elemente in derselben Gruppe stehen und eine fcc-Struktur im Volumenmaterial bilden, ist ein qualitativ ähnliches Verhalten der magnetischen Eigenschaften in Legierungen mit Fe plausibel.

Im Übergangsbereich der Änderung der leichten Richtung der Magnetisierung verschwindet die magnetische Anisotropie nahezu, was sich in der kleinen Anisotropie der $\text{Fe}_{0.58}\text{Pt}_{0.42}$ -Schicht widerspiegelt. Laut Literatur [60] sollte allerdings die Anisotropie erst bei einem Fe-Gehalt von 72at% Null sein. Woher dieser Unterschied kommt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Es könnte allerdings ein Temperatureffekt sein, da z.B. O. YAMADA et al. bei $\text{Fe}_{0.72}\text{Pt}_{0.28}$ -Schichten bei $T = 100\text{K}$ einen Vorzeichenwechsel der Anisotropie, d.h. eine Änderung der leichten Richtung, als Funktion der Temperatur im Bereich zwischen 4.2K und Raumtemperatur beobachtet haben [115], und die hier ausgewerteten Messungen bei Raumtemperatur stattfanden während die in der Literatur die Werte für $T = 4.2\text{K}$ angegeben sind.

Aus den Magnetisierungen M_{eff} , die aus den Simulationen der Winkelabhängigkeit des Resonanzfeldes bestimmt wurden (s. Tabelle 5.1), lassen sich mit den experimentell bestimmten Gitterkonstanten a die mittleren magnetischen Momente pro Atom berechnen gemäß $\mu = Ma^3/4 \approx M_{\text{eff}} a^3/4$. Die Werte sind in Abbildung 5.5 dargestellt zusammen mit Literaturwerten [60] (vgl. Abb. 2.18 auf Seite 30) und den mit dem jeweiligen Fe-Gehalt gewichteten magnetischen Spinmomenten des Eisens, die durch die Analyse des XMCD derselben Schichten bestimmt wurden [116]. Da selbst bei der Probe mit der niedrigsten CURIE-Temperatur, $\text{Fe}_{0.27}\text{Pt}_{0.73}$ keine tem-

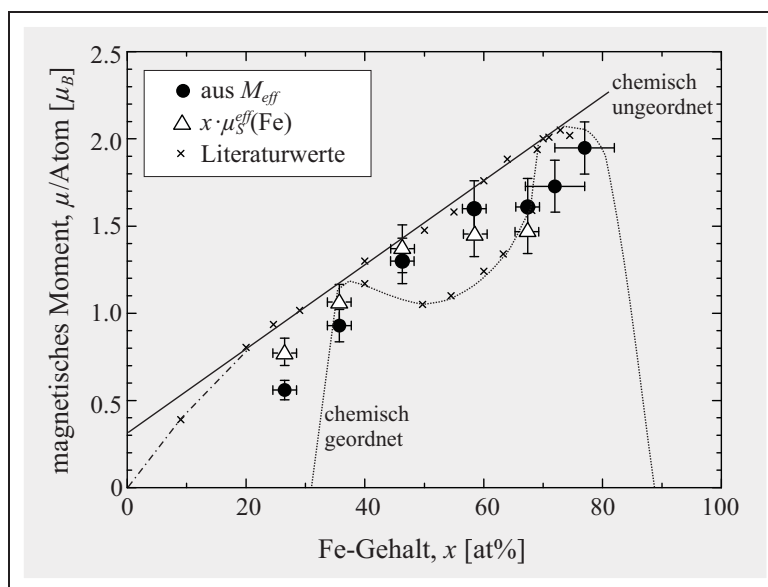


Abbildung 5.5: Mittleres magnetisches Moment pro Atom in 50nm dicken Fe_xPt_{1-x} -Schichten aus den Analysen der FMR-Messungen (●). Zum Vergleich sind die mit dem Fe-Gehalt gewichteten magnetischen Spinnomente des Eisens [116] aus XMCD-Messungen sowie Literaturwerte [60] eingezeichnet.

peraturabhängige Änderung von M_{eff} festgestellt werden konnte, können die Unterschiede in den mittleren magnetischen Momenten, die aus den FMR-Messungen bestimmt wurden, zu den Literaturwerten im Wesentlichen nur auf strukturellen Unterschieden beruhen. Qualitativ folgt der Verlauf der mittleren magnetischen Momente der Schichten als Funktion der Zusammensetzung dem der gewichteten magnetischen Spinnomente. Bei Fe-reichen Schichten ist das mittlere magnetische Moment etwas höher, was auf ein magnetisches Spinnmoment des Platins parallel zu dem des Eisens hindeutet. Bei Pt-reichen Schichten ist das mittlere magnetische Moment hingegen deutlich kleiner als das gewichtete Spinnmoment des Eisens. In beiden Fällen sind die Momente auch kleiner als die Literaturwerte für chemisch ungeordnete Legierungen. Das könnte insbesondere bei der Pt-reichen Schicht auf eine teilweise chemische Ordnung hinweisen, die mit einem magnetischen Spinnmoment des Platins antiparallel zu dem des Eisens verbunden ist.

5.2. Anisotropie und deren Temperaturabhängigkeit in Nanopartikeln

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Anisotropie wurden FMR-Messungen an einem Ensemble von $Fe_{0.70}Pt_{0.30}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von ca. 2.5nm

bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Für ein einzelnes sphärisches Nanopartikel ist der Zusammenhang zwischen eingestrahelter Mikrowellenfrequenz ν und dem Resonanzfeld B_{res} gegeben durch [13,118]:

$$\nu^2 = \frac{(g\mu_B)^2}{h^2} \left(B_{res} \cos[\theta - \varphi] + \mu_0 H_A \cos^2[\theta] \right) (B_{res} \cos[\theta - \varphi] + \mu_0 H_A \cos[2\theta]). \quad (5.2)$$

Im Falle der Nanopartikel wird ein uniaxiales Anisotropiefeld $H_A \approx 2K_{eff}/(\mu_0 M)$ angenommen und θ ist der Winkel zwischen der leichten Richtung der Magnetisierung und der tatsächlichen Richtung des magnetischen Moments des Partikels. Das mittlere Resonanzfeld eines Ensembles gleicher Partikel mit statistisch verteilten leichten Richtungen erhält man durch die Mittelung der Gleichung (5.2) über alle Winkel φ . Diese Ergebnisse können numerisch genähert werden [119,120] gemäß [22]:

$$B_{res} = B_{res}^0 \left(1 - (\mu_0 H_A / B_{res}^0)^{1.25} \right)^{0.44} \quad (5.3)$$

mit dem isotropen Resonanzfeld $B_{res}^0 = h\nu/(g\mu_B)$. Änderungen im Anisotropiefeld bzw. in der effektiven Anisotropie K_{eff} bewirken so eine Verschiebung des Resonanzfeldes. Zusätzlich tritt eine Verschiebung des Resonanzfeldes zum isotropen Feld auf durch thermische Fluktuationen [121]. Das Resonanzfeld in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.6 sowohl als theoretische [122] als auch experimentelle Daten gezeigt. Die berechneten Werte sind für zwei verschiedene Werte der Anisotropie $d = D/(\mu_P B_{res}^0)$, über der reduzierten Temperatur, $q = 2\eta k_B T / (\mu_P B_{res}^0)$ aufgetragen. Für die Werte, der hier untersuchten Nanopartikel ergibt sich mit einer Dämpfungskonstanten $\eta = 0.2$ die Umrechnung $q \approx 1099T/K$. Der in der Grafik gezeigte Bereich erstreckt sich also bis zu einer Temperatur von ca. 375K, die experimentellen Daten bis 360K. Qualitativ ergibt sich der gleiche Verlauf insbesondere für die höhere Anisotropie ($d = 0.2 \Rightarrow K_{eff} \approx 1.3 \times 10^4 \text{ J/m}^3$). Die experimentellen Daten nähern sich jedoch schneller dem isotropen Wert, was darauf hinweisen könnte, dass eine Temperaturabhängigkeit der Anisotropie in einzelnen Nanopartikeln auftritt, was im Folgenden diskutiert wird. Die Änderung des so bestimmten Anisotropiefeldes ist aber hauptsächlich auf die thermischen Fluktuationen der magnetischen Momente der Nanopartikel zurückzuführen.

Die Anisotropie ändert sich mit einer Potenz der Magnetisierung im sog. *Single-Ion-Modell* gemäß [124,24]

$$K_l(T)/K_l(0) = (M_s(T)/M_s(0))^{l(l+1)/2}, \quad (5.4)$$

wobei von stark lokalisierten magnetischen Momenten ausgegangen wird. Abweichungen wurden experimentell auch bei Fe mit seiner kubischen Anisotropie ($l = 4$) gefunden: Statt des Exponenten $l(l+1)/2 = 10$ ergaben sich die besten Übereinstimmungen mit experimentellen Daten mit einem Exponenten von 12 bei tiefen Temperaturen [125] und Werte zwischen 7 und 8 bei Raumtemperatur [126]. Bei Untersuchungen der Temperaturabhängigkeiten in chemisch

geordneten FePt-Schichten mit uniaxialer Anisotropie ($l = 2$) wurde hingegen ein Exponent von 2.1 gefunden [127,128] statt des erwarteten $(l(l + 1)/2 = 3)$. O. N. MRYASOV et al. fanden als Ursache der Abweichung den Einfluss der delokalisierten magnetischen Momente, die im Pt induziert werden und einen Beitrag liefern, der proportional ist zu $(M_s(T)/M_s(0))^2$ [129]. Die Änderung der effektiven Anisotropie eines Nanopartikel-Ensembles ändert sich durch thermische Fluktuationen ebenfalls mit dem Quadrat der Magnetisierung [122].

Die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit der effektiven Anisotropie der Nanopartikel ist in Abb. 5.7 dargestellt. Dazu wurde die Verschiebung des Resonanzfeldes gemäß Gleichung (5.3) in ein Anisotropiefeld umgerechnet. Die Messungen wurden bei zwei verschiedenen Frequenzen durchgeführt. Die unterschiedlichen Resonanzfelder liefern im Rahmen des Fehlers dasselbe Anisotropiefeld bei einem Wert der Temperatur. Da die Umrechnung in das Anisotropiefeld bereits mit einem großen Fehler behaftet ist, die Werte durch thermische Fluktuationen zu klein erscheinen und die Magnetisierung ebenfalls nicht bekannt ist, wurde die maximale Anisotropie der einzelnen Partikel nicht direkt aus dem Anisotropiefeld berechnet, sondern zum einen durch Vergleich der Blocking-Temperaturen bei FMR- und SQUID-Messungen, die Fluktuationen in einem unterschiedlichen Zeitfenster messen, sowie durch Simulationen der mittels ZFC-SQUID-Magnetometrie bestimmten Temperaturabhängigkeit des gesamten magnetischen Moments. Die durchgezogene Linie ist eine Potenz eines BLOCH-Gesetzes der Magnetisierung mit einem Exponenten von 2.1:

$$K_{eff} \propto \left(M_0(1 - BT^{3/2}) \right)^{2.1} \quad (5.5)$$

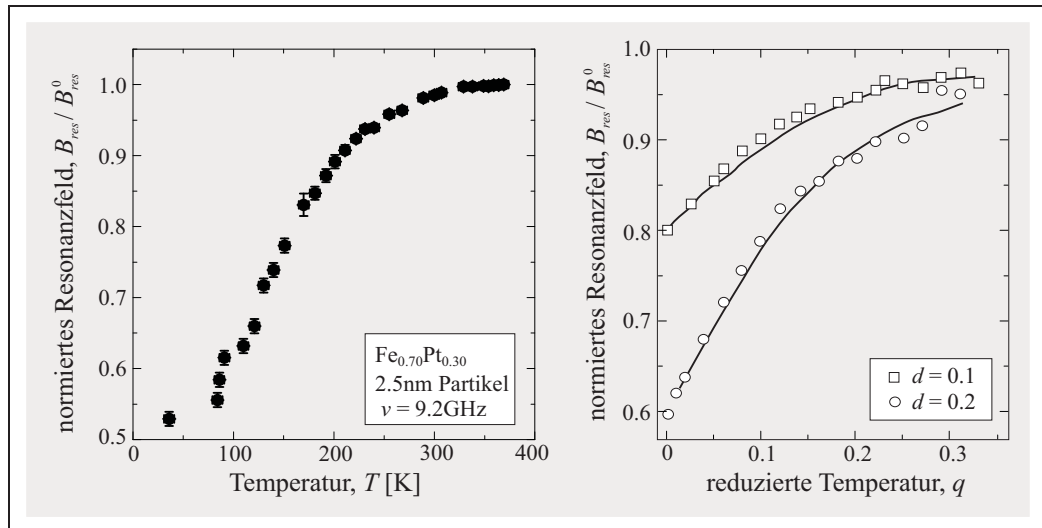


Abbildung 5.6: Normiertes Resonanzfeld als Funktion der Temperatur: experimentelle Daten (links) und berechnete Werte für zwei verschiedene Werte der Anisotropie (rechts, [122]).

Die beste Anpassung ergibt sich für einen BLOCH-Koeffizienten von $B = 1.2 \times 10^{-4} \text{K}^{-3/2}$. In diesem Bereich liegen auch experimentell bestimmte Werte der BLOCH-Koeffizienten von Fe-Partikeln ähnlicher Größe [130], die erhöht sind gegenüber dem Werte des Volumenmaterials ($3.4 \pm 0.2 \times 10^{-6} \text{K}^{-3/2}$ [123]). Zur Bestimmung der Blocking-Temperatur im Zeitfenster $\tau \approx 10^2 \text{s}$ der SQUID-Magnetometrie wurde eine ZFC-Messung des magnetischen Moments in einem kleinen angelegten Messfeld von $\mu_0 H = 12.5 \text{mT}$ durchgeführt. Im FMR-Experiment erfolgt die Messung des magnetischen Moments über die Intensität der Mikrowellenabsorption, die proportional zum magnetischen Moment ist (Abb. 5.8). Aufgrund des anderen Zeitfensters dieser Messmethode ändert sich die Blocking-Temperatur nach Gleichung (2.12), sodass die effektive Anisotropie für die Blocking-Temperatur der SQUID-Messung bestimmt werden kann gemäß:

$$K_{\text{eff}}(T_B^{(\text{SQUID})}) \approx \frac{27k_B}{V_{\text{mean}}} \left(\frac{1}{T_B^{(\text{SQUID})}} - \frac{\alpha}{T_B^{(\text{FMR})}} \right)^{-1}, \quad (5.6)$$

wobei $\alpha = K_{\text{eff}}(T_B^{(\text{FMR})})/K_{\text{eff}}(T_B^{(\text{SQUID})}) = H_A(T_B^{(\text{FMR})})/H_A(T_B^{(\text{SQUID})})$ die Temperaturabhängigkeit der Anisotropie berücksichtigt. Die Blocking-Temperaturen wurden bestimmt zu $T_B^{(\text{SQUID})} \approx 23 \text{K}$ und $T_B^{(\text{FMR})} \approx 110 \text{K}$. Aus Abbildung 5.7 lässt sich ablesen, dass das Anisotropiefeld bei 110K nur noch ca. 80% des Wertes bei 23K beträgt ($\alpha = 0.8$). Daraus ergibt sich eine effektive Anisotropie von $K_{\text{eff}}(23 \text{K}) = (8.4 \pm 0.9) \times 10^5 \text{J/m}^3$ und mithilfe der Gleichung (2.12) $\tau_0 \approx 1.7 \times 10^{-12} \text{s}$.

Dieser Wert wird auch bestätigt durch Simulationen der Temperaturabhängigkeit des gesamten magnetischen Moments gemäß Gleichung (2.16) mit der effektiven Anisotropie als Fit-Parameter [22]. Diese Simulationen sind in Abbildung 2.5 zusammen mit den experimentellen

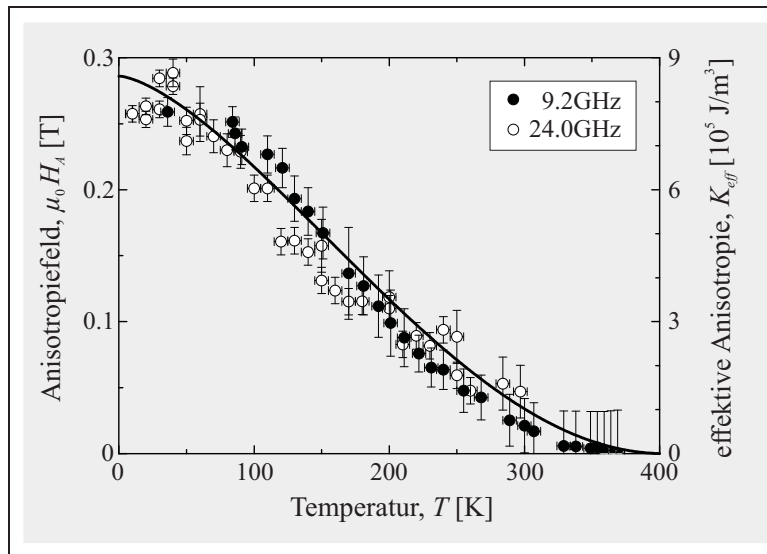


Abbildung 5.7: Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes bzw. der effektiven Anisotropie für $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikel.

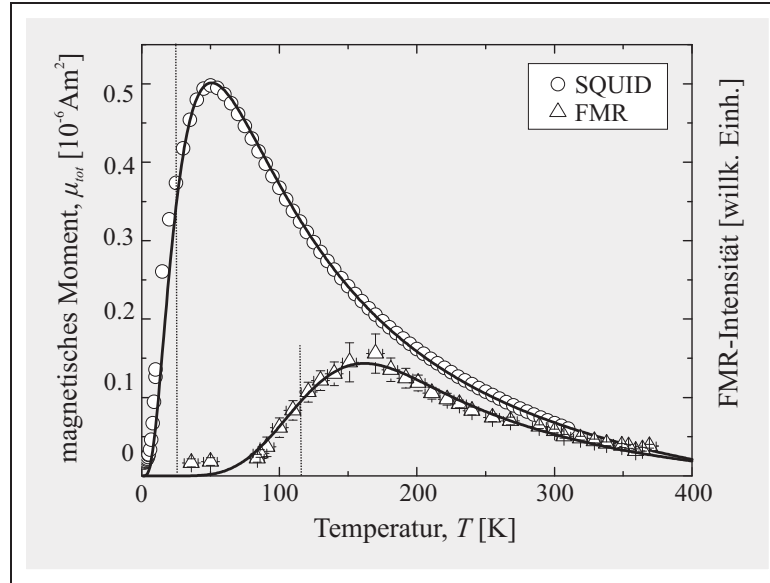


Abbildung 5.8: Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments bzw. der FMR-Intensität für $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikel. Die durchgezogenen Linien sind Simulationen gemäß Gleichung (2.16), die Blocking-Temperaturen sind durch gestrichelte Linien markiert.

Daten gezeigt. Kleinere Abweichungen bei tiefen Temperaturen ergeben sich dadurch, dass die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigbar ist und die Voraussetzung $\mu_P \mu_0 H \ll k_B T$ nicht mehr erfüllt ist.

Durch die Kombination der Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Anisotropiefeldes und der effektiven Anisotropie bei der Blocking-Temperatur in der SQUID-Magnetometrie, erhält man somit die Temperaturabhängigkeit der effektiven Anisotropie K_{eff} über einen weiten Temperaturbereich wie er in Abbildung 5.7 dargestellt ist. Der hohe Wert der Anisotropie von $(8.4 \pm 0.9) \times 10^5 \text{ J/m}^3$ fällt mit steigender Temperatur rasch ab und erreicht bei Raumtemperatur bereits einen Wert, der fast eine Größenordnung kleiner ist. Dies liegt neben der Reduktion durch thermische Fluktuationen des gesamten magnetischen Moments einzelner Partikel daran, dass man bei Raumtemperatur bereits in der Nähe der CURIE-Temperatur ist, die im Volumenmaterial bei 420 K liegt (Abb. 2.16 auf Seite 28), sodass bereits Fluktuationen der Spins in den einzelnen Nanopartikeln auftreten können.

5.3. Spinwellen-Steifigkeit und Austauschlänge

Wie schon in den Abbildungen 5.1 und 5.2 zu erkennen ist, gibt es bei den FMR-Spektren, die an den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten aufgenommen wurden, um $\theta = 0$ zu der Resonanz der uniformen Mode eine weitere, die durch die Anregung von Spinwellen verursacht wird. Aus Gleichung

(2.30) folgt für diesen Fall, dass es in Abhängigkeit von der Spinwellensteifigkeit D bei einer Schicht der Dicke d zusätzliche Resonanzfelder gibt bei:

$$H_n = H_{uni} - \frac{\pi^2 D}{d^2} n^2. \quad (5.7)$$

Da hier nur die erste Spinwelle mit $n = 1$ auftritt, lässt sich die Spinwellensteifigkeit D bzw. die Austausch-Steifigkeit $A = \mu_0 M_s D / 2$ aus deren Resonanzfeld berechnen gemäß:

$$D = (H_{uni} - H_1) \frac{d^2}{\pi^2}. \quad (5.8)$$

Diese Werte sind in Tabelle 8.1 auf Seite 129 für alle untersuchten Zusammensetzungen zusammengefasst und grafisch in Abb. 5.9 als Funktion des Fe-Gehalts aufgetragen. Die Werte liegen alle im Bereich von 10^{-11} J/m und zeigen im Rahmen des Fehlers nur eine geringe Abhängigkeit vom Fe-Gehalt. Für Fe in der bcc-Struktur liegt die Austausch-Steifigkeit mit $A_{Fe} = 2.1 \times 10^{-11}$ J/m im selben Bereich [137] ebenso wie für chemisch geordnetes $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ mit $A = 1.0 \times 10^{-11}$ J/m [127]. Der Vergleich des hier experimentell bestimmten Wertes für die chemisch ungeordnete $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Legierung mit dem Literaturwert für eine chemisch geordnete FePt-Legierung zeigt, dass die chemische Ordnung im Rahmen des Messfehlers keinen Einfluss auf die Austausch-Steifigkeit hat. Es ist jedoch erkennbar, dass es eine Abhängigkeit vom Fe-Gehalt gibt: Die Austausch-Steifigkeit für die Fe-reiche Probe aus einer chemisch ungeordneten $\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.53}$ -Legierung ist auch unter Berücksichtigung des Fehlers größer als die der

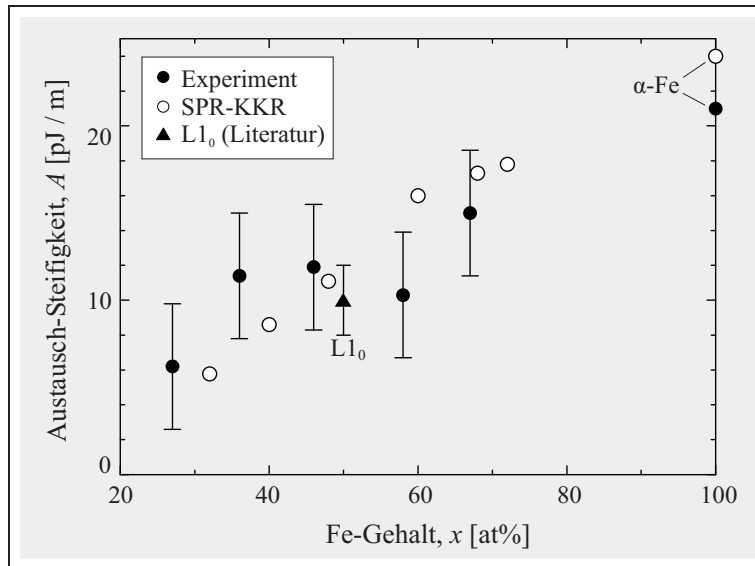


Abbildung 5.9: Kompositionsabhängigkeit der Austausch-Steifigkeit in chemisch ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten: Experimentelle Daten im Vergleich zu einem Literaturwert für eine chemisch geordnete FePt-Probe [127], α -Fe [137] und Ergebnissen aus SPR-KKR-Rechnungen.

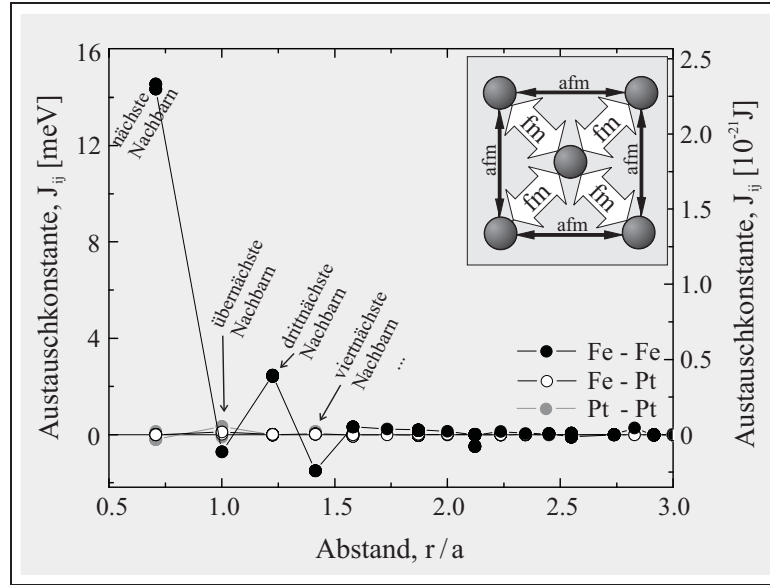


Abbildung 5.10: Austauschkonstante als Funktion des Abstands r in Einheiten der Gitterkonstanten a . Als Inset sind schematisch die konkurrierenden ferromagnetischen (fm) und antiferromagnetischen (afm) Kopplungen zwischen nächsten und übernächsten Nachbarn in einer 2D-Einheitszelle skizziert.

Probe aus $\text{Fe}_{0.27}\text{Pt}_{0.73}$. Dieses Ergebnis wird unterstützt durch die Ergebnisse der SPR-KKR-Rechnungen. Dafür wurde die Austauschkonstante zwischen den einzelnen Atomen als Funktion des Abstands berechnet. Diese ist in Abbildung 5.10 für $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ aufgetragen. Man kann deutlich erkennen, dass die Austauschkonstante für zwei benachbarte Fe-Atome am größten ist und ca. 14 meV beträgt, was für eine ferromagnetische Kopplung sorgt. Dieser Wert ändert sich kaum mit dem Fe-Gehalt der Legierung. Für zwei benachbarte Pt-Atome oder Fe-Pt-Paare ist die Austauschkonstante ungefähr eine Größenordnung kleiner. Zur Berechnung der Austauschsteifigkeit aus der Austauschkonstanten wurde nur die Kopplung zwischen nächsten Nachbarn berücksichtigt. Dann ergibt sich [139]:

$$A = \alpha \frac{JS^2}{a_{NN}} \approx \alpha \frac{J}{a_{NN}g^2} \left(\frac{\mu_s}{\mu_B} \right)^2, \quad (5.9)$$

wobei a_{NN} der Abstand nächster Nachbarn ist und α von der Struktur abhängt. Für ein einfach kubisches Gitter ist $\alpha = 1$, für ein bcc-Gitter ist $\alpha = \sqrt{3}$ und für fcc- und hcp-Strukturen ist $\alpha = 2\sqrt{2}$. Überprüft wurde diese Methode anhand der Werte für reines Fe in bcc-Struktur. Die berechnete Austauschsteifigkeit beträgt darin 24 pJ/m, experimentell wurden 21 pJ/m bestimmt [137].

Aus der Austauschsteifigkeit kann bei bekannter Anisotropie zusätzlich die Austauschlänge λ berechnet werden. Diese entspricht der Breite einer 180°-Domänenwand, d.h. der Länge, über

die die Magnetisierung sich um 180° dreht, und lässt sich berechnen gemäß

$$\lambda = \sqrt{A/K_4}. \quad (5.10)$$

Für alle chemisch ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten, die hier untersucht wurden, ergibt sich daraus eine Austauschlänge von ca. 40nm bis ca. 50nm und liegt damit doppelt so hoch wie der Wert für reines Fe in einer bcc-Struktur mit $\lambda_{\text{Fe}} \approx 25\text{nm}$ [138]. Im Rahmen des Fehlers lässt sich keine Kompositionsabhängigkeit der Austauschlänge feststellen.

5.4. Nicht-lineares Dämpfungsverhalten in Nanopartikelsystemem

Aufgrund ihrer geringen Größe erwartet man bei Nanopartikeln eine Dominanz der Austauschwechselwirkung zwischen benachbarten Spins, sodass es in FMR-Experimenten nicht zur Anregung von Magnonen kommt und somit auch nicht zu Dämpfungsmechanismen, die auf Zwei-Magnonen-Streuprozessen beruhen. Demnach sollte die Linienbreite linear mit der anregenden Mikrowellenfrequenz zunehmen (GILBERT-Dämpfung, Unterabschnitt 2.2.3), was experimentell allerdings nicht beobachtet wurde [135]. Vielmehr sättigt die Linienbreite mit zunehmender Mikrowellenfrequenz wie es in Abbildung 5.15 zu erkennen ist. Dieses Verhalten entspricht einer Dämpfung, die nur auf Magnonen-Streuung beruht, und das Fehlen jeglicher GILBERT-Dämpfungsmechanismen. Bislang konnte weder eine Erklärung für die beobachtete Frequenzabhängigkeit der Linienbreite noch wurden ähnliche Schilderungen in der Literatur gefunden. Um sicher zu gehen, dass dies eine Eigenschaft der Nanopartikel ist und nicht des Legierungssystems, wurde ebenfalls die Linienbreite der FMR-Signale der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten ausgewertet. Der Anteil der Dämpfung, der linear von der Frequenz abhängt, ist die GILBERT-Dämpfung. Da bis zu diesem Zeitpunkt noch keine Hochfrequenz-FMR-Messungen vorliegen, werden die verschiedenen Beiträge zur Linienverbreiterung aus winkelabhängigen Messungen

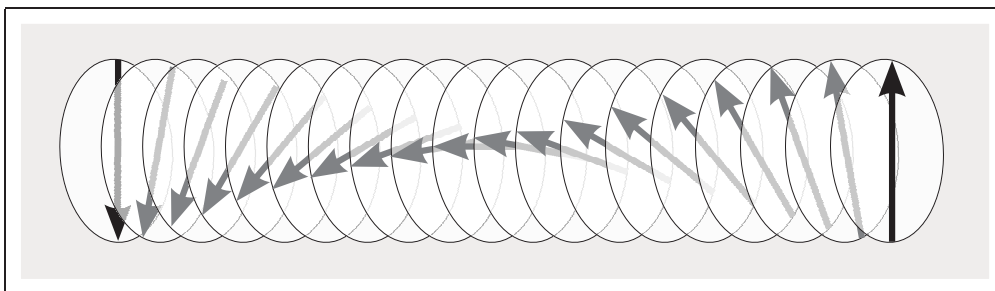


Abbildung 5.11: Schematische Darstellung der Magnetisierungsrotation in einer Bloch-Domänenwand.

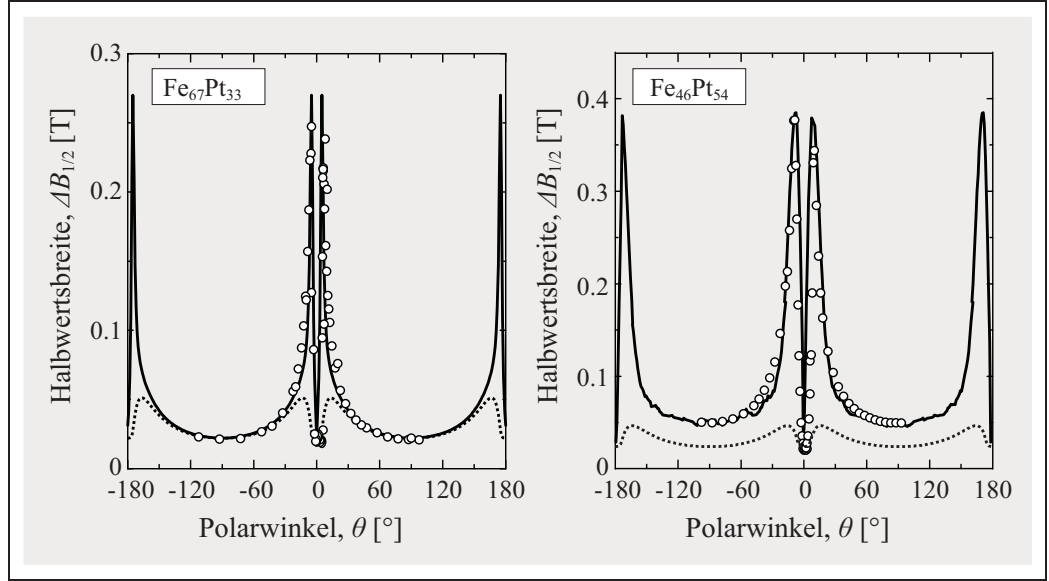


Abbildung 5.12: Polarwinkelabhängigkeit der FMR-Linienbreite der $\text{Fe}_{0,27}\text{Pt}_{0,73}$ -Schicht (links) und der $\text{Fe}_{0,46}\text{Pt}_{0,54}$ -Schicht (rechts). Die experimentellen Daten sind durch Kreise dargestellt, während die durchgezogenen Linien Simulationen der Linienbreite sind. Die gestrichelten Linien zeigen den simulierten Anteil der GILBERT-Dämpfung an der gesamten Linienbreite.

extrahiert. Diese Bestimmung ist jedoch mit einem größeren Fehler behaftet als die Auswertung aus winkel- und frequenzabhängigen Messungen. Die GILBERT-Dämpfung (Gl. (2.39)) sowie die Linienverbreiterungen aufgrund der Mosaizität (Gl. (2.47)) der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten und durch Magnonen-Streuprozesse (Gl. (2.48)) weisen unterschiedliche Winkelabhängigkeiten auf. Während die Linienbreite durch die GILBERT-Dämpfung bei konstanter Frequenz proportional zu $\cos^{-1}[\theta_M - \theta_H]$ bzw. $\cos^{-1}[\varphi_M - \varphi_H]$ ist, führt die Verbreiterung aufgrund der Mosaizität zu einer Winkelabhängigkeit proportional zur Ableitung des Resonanzfeldes nach dem veränderten Winkel. Wie im Abschnitt 5.4 dargestellt, gibt es einen einfachen Ansatz zur Bestimmung der Frequenz-Linienbreite über die transversale Relaxationszeit t_2 . Um diese in die Linienbreite bei konstanter Frequenz und Variation des Magnetfelds umzurechnen, wird statt des Differentialquotienten $\text{d}B_{\text{res}}/\text{d}\omega_{\text{res}}$ der Differentialquotient $\delta B_{\text{res}}/\delta\omega_{\text{res}}$ für jeden Winkel θ berechnet, für den gilt:

$$\frac{\delta B_{\text{res}}}{\delta\omega_{\text{res}}} = \frac{\delta B}{\omega_{\text{res}}(B_{\text{res}} + \delta B, \theta + \delta\theta) - \omega_{\text{res}}(B_{\text{res}}, \theta)}. \quad (5.11)$$

Dafür wurde für jeden Winkel aus der FMR-Dispersion die Resonanzfrequenz mit Hilfe eines von A. ANISIMOV entwickelten Programms [114] errechnet, die zum gemessenen Resonanzfeld gehört. Da für den Fall, dass die Magnetisierung in der leichten Ebene liegt, $\delta\omega_{\text{res}}$ fast Null ist, ergibt sich ein leichtes Rauschen in der Simulation der Linienbreite, welches nachträglich geglättet wurde. In Abbildung 5.12 sind die gemessenen Linienbreiten als Funktion des Po-

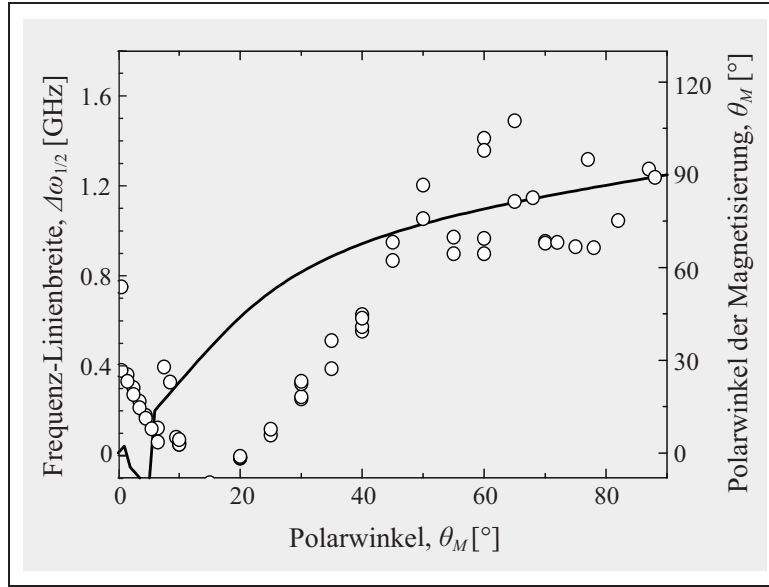


Abbildung 5.13: Der transversalen Relaxation zugeordnete FMR-Linienbreite (Kreise) sowie der simulierte Polarwinkel der Magnetisierung (durchgezogene Linie) als Funktion des Winkels zwischen externem Magnetfeld und Schichtebene der $\text{Fe}_{0.27}\text{Pt}_{0.73}$ -Schicht bei Raumtemperatur.

larwinkels und die zugehörigen Simulationen gezeigt. Bei der Fe-reichen Schicht ($\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$) konnte bei der Simulation auf einen Beitrag zur Linienverbreiterung aufgrund von Magnonen-Streuprozessen verzichtet werden. Die Simulation enthält nur einen GILBERT-Dämpfungsterm mit $\eta = 0.055$ sowie eine Mosaizität von $\Delta\theta = 0.1^\circ$, was die hohe epitaktische Qualität dieser Schichten bestätigt. Der Wert der GILBERT-Dämpfung liegt ungefähr um den Faktor 10 höher als bei dünnen Fe-Schichten [131], bei denen sehr schmale FMR-Linienbreiten von 1.8mT bei einer Frequenz von $\nu = 9.24\text{GHz}$ gefunden wurden [132]. Bei den Fe-ärmeren Schichten mussten Magnonen-Streuprozesse mit berücksichtigt werden. Dies ist schon an den experimentellen Daten der Linienbreite erkennbar: Da diese Streuprozesse weitaus häufiger auftreten, wenn die Magnetisierung einen kritischen Winkel θ_c überschreitet, ist die Linienbreite bei senkrecht zur Probenebene angelegtem Magnetfeld ($\theta = 0$) kleiner als bei einem Magnetfeld, das in der Pro-

| Fe-Gehalt, x [at%] | 27 ± 2 | 46 ± 2 | 67 ± 2 |
|--|------------------|-------------------|-------------------|
| Dämpfung, η | 0.11 ± 0.020 | 0.070 ± 0.014 | 0.055 ± 0.010 |
| Mosaizität, $\Delta\theta$ [°] | 0.20 ± 0.02 | 0.40 ± 0.02 | 0.10 ± 0.02 |
| Relaxationszeit, t_2 [10^{-9}s] | 0.80 ± 0.10 | 1.4 ± 0.10 | - |

Tabelle 5.2: Beiträge zur Halbwertsbreite dreier $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten verschiedener Zusammensetzung

ebene liegt ($\theta = 90^\circ$). Dies ist in Abbildung 5.13 zu erkennen. Dort ist in Abhängigkeit des Polarwinkels θ zwischen dem externen Magnetfeld und der Probenebene der Polarwinkel der Magnetisierung θ_M aufgetragen und auch die Linienbreite, die auf Magnonen-Streuprozesse zurückgeführt wird, nämlich die Differenz zwischen gemessener Linienbreite und unter Berücksichtigung der GILBERT-Dämpfung sowie der durch die Mosaizität verursachten Linienverbreiterung simulierten Linienbreite. Es ist erkennbar, dass solange die Magnetisierung (fast) in der Probenebene liegt, die Linienbreite nahezu konstant bleibt. Dort lässt sich die transversale Relaxationszeit $t_2 = 1/\Delta\omega_{1/2}^{2M}$ ablesen, die ca. 10^{-9} s beträgt. In dieser Größenordnung liegen auch die transversalen Relaxationszeiten der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten anderer Zusammensetzungen sofern Magnonen-Streuprozesse einen erkennbaren Beitrag zur Linienbreite liefern. Die analysierten Werte sind in Tabelle 5.2 für drei verschiedene Zusammensetzungen zusammengefasst. Die FMR-Halbwertsbreite als Funktion des Fe-Gehalts in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten ist in Abbildung 5.14 dargestellt. Mit abnehmendem Fe-Gehalt wird nicht nur die Linienbreite größer, wenn (a) das externe Magnetfeld senkrecht zur Probenebene angelegt wird ($\theta = 0^\circ$), sondern auch (b) die Differenz zwischen diesem Wert und der Linienbreite bei $\theta = 90^\circ$. Das bedeutet, dass mit abnehmendem Fe-Gehalt (a) die GILBERT-Dämpfung größer wird und (b) die transversale Relaxationszeit t_2 abnimmt. Für eine genauere Quantifizierung der unterschiedlichen Beiträge zur Dämpfung sind noch weitere FMR-Messungen bei höheren Frequenzen unerlässlich.

Zum Vergleich sind die Linienbreiten gemessen an Ensembles von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern zwischen 2.5nm und 3.6nm ebenfalls in Abbildung 5.14 gezeigt. Auf-

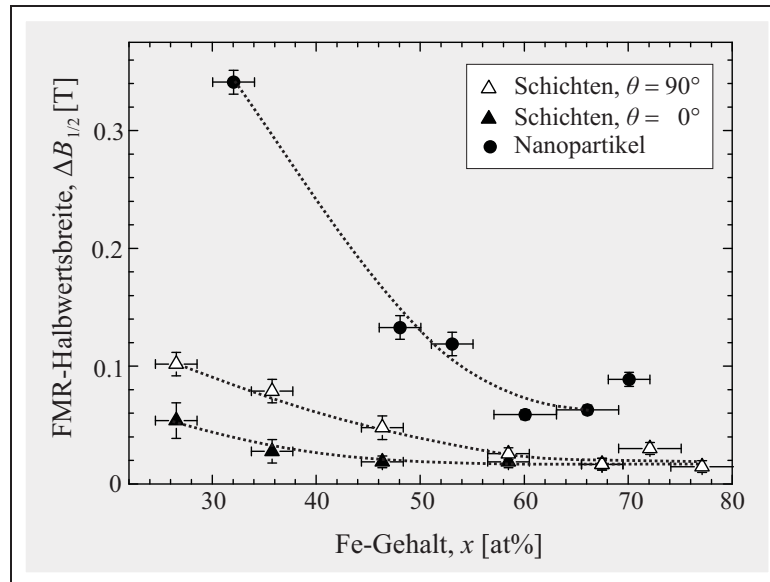


Abbildung 5.14: Halbwertsbreite der FMR-Absorption durch $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten (Δ , \blacktriangle) sowie Nanopartikel-Ensembles (\bullet) als Funktion des Fe-Gehalts. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den Verlauf.

grund der sphärischen Gestalt, der statistisch verteilten kristallografischen Richtungen und der (bei Raumtemperatur) vernachlässigbaren Dipol-Dipol-Wechselwirkung zeigt die Linienbreite ebenso wie das Resonanzfeld keine Winkelabhängigkeit. Sie ist für alle Kompositionen größer als im Falle der epitaktischen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten und nimmt ebenfalls mit abnehmendem Fe-Gehalt zu. Die leicht erhöhten Werte der Linienbreite für die Nanopartikel, die 58at% bzw. 70at% Fe enthalten, gehören zu Nanopartikeln, die kleiner sind (ca. 2.6nm im Durchmesser) als die der anderen Zusammensetzungen (ca. 3.4nm im Durchmesser). Um den GILBERT-Dämpfungsparameter zu bestimmen, wurden FMR-Messungen bei verschiedenen Frequenzen durchgeführt, da dieser Dämpfungsmechanismus zu einer Linienverbreiterung führt, die proportional zur Frequenz ist. Wie in Abbildung 5.15 am Beispiel der $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikel zu sehen ist, ist die Halbwertsbreite nicht proportional zur Frequenz, sondern bleibt nach einem starken Anstieg mit zunehmender Frequenz quasi konstant. Eine Erklärung dieses Verhaltens im Rahmen der üblichen –und hier diskutierten– Modelle wäre das Vorkommen von Magnonen-Streuprozessen bei einer vernachlässigbar geringen GILBERT-Dämpfung. Die Frequenzabhängigkeit der Linienbreite, die durch Zwei-Magnonen-Streuung verursacht wird, lässt sich beschreiben durch [133,134]:

$$\Delta B_{1/2}^{2M}(\omega) = \Gamma \arcsin \left(\sqrt{\frac{(\omega^2 - \omega_0^2/4)^{1/2} - \omega_0/2}{(\omega^2 - \omega_0^2/4)^{1/2} + \omega_0/2}} \right) \quad (5.12)$$

mit $\omega_0 = -\gamma\mu_0 M_{\text{eff}}$. Die experimentell gefundene Halbwertsbreite der $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikel wurde damit simuliert mit den Fitparametern Γ und M_{eff} , η wurde gleich Null gesetzt, da keine

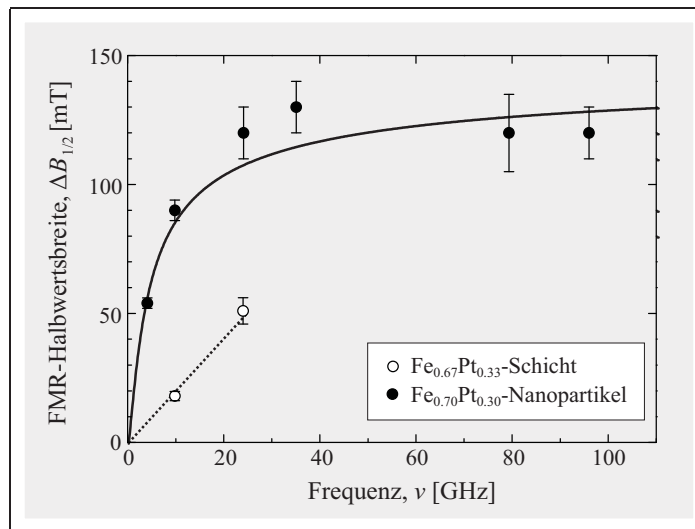


Abbildung 5.15: Frequenzabhängigkeit der FMR-Halbwertsbreite eines Ensembles aus $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikeln und die Halbwertsbreiten der $\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$ -Schicht. Die durchgezogene Linie entspricht einer Simulation gemäß Gleichung (5.12), die gestrichelte einer Geraden

Steigung bei hohen Frequenzen sichtbar ist. Daraus ergibt sich die Stärke der Dämpfung zu $\Gamma = (96 \pm 5)$ mT und entspricht damit einer Dämpfung der Größenordnung der GILBERT-Dämpfung in der $\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$ -Schicht mit $\eta = 0.055 \pm 0.010$ bzw. $\eta\mu_0 M = (75 \pm 20)$ mT. Ob diese Verbreiterung der FMR-Halbwertsbreite tatsächlich auf Magnonen-Streuprozesse zurückzuführen ist, bleibt allerdings aufgrund der geringen Größe der Nanopartikel fraglich. Die deutliche Abweichung von Verhalten gemäß einer reinen GILBERT-Dämpfung tritt auch bei allen anderen untersuchten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln verschiedener Kompositionen auf [135]. Im Gegensatz dazu wurde eine reine GILBERT-Dämpfung bei CoPt_3 -Nanopartikeln eines mittleren Durchmessers von 4.04 nm gefunden [121].

Eine mögliche Erklärung wäre eine Linienverbreiterung aufgrund magnetischer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die mit steigender Mikrowellenfrequenz und somit steigendem Resonanzfeld erst zunimmt bis beim Resonanzfeld die Probe bereits magnetisch gesättigt ist. Ab diesem Punkt bleibt auch die Wechselwirkung nahezu konstant. Allerdings müsste dann ab diesem Punkt die Linienverbreiterung durch die GILBERT-Dämpfung sichtbar werden.

5.5. Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors (g-Faktor)

Zur Bestimmung des spektroskopischen Splitting-Faktors (g-Faktor) sind insbesondere Messungen bei hohen Frequenzen nötig, da dadurch der Fehler in der Bestimmung des g-Faktors kleiner wird. Für die $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel mit mittleren Durchmessern um 3 nm wurden deswegen FMR-Messungen im Bereich von 4 GHz bis 96 GHz durchgeführt [135].

Aufgrund der bei Raumtemperatur vernachlässigbaren magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Nanopartikeln, erfüllen diese die paramagnetische Resonanzbedingung (2.18) und das Resonanzfeld hängt linear von der Frequenz der eingestrahlten Mikrowelle ab. Hinzu kommt, dass bei Raumtemperatur durch thermische Fluktuationen die effektive Anisotropie bereits Null ist, obwohl die CURIE-Temperatur noch nicht erreicht ist. Als Beispiel sind hier die Ergebnisse der $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikel gezeigt. Die bestimmten g-Faktoren sind in Tabelle 5.3 mit den Halbwertsbreiten zusammengefasst. Aufgrund bislang fehlender FMR-Messungen bei hohen Frequenzen ist eine genaue Analyse der g-Faktoren in den 50 nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten nicht möglich gewesen. Im Rahmen des Fehlers stimmen die Werte mit denen der Nanopartikel überein. Zwischen dem g-Faktor und den magnetischen Momenten eines Materials gilt in Systemen mit geringer Spin-Bahn-Wechselwirkung der Zusammenhang [13,26,136]:

$$g = 2 + 2 \frac{\mu_l}{\mu_s} \quad (5.13)$$

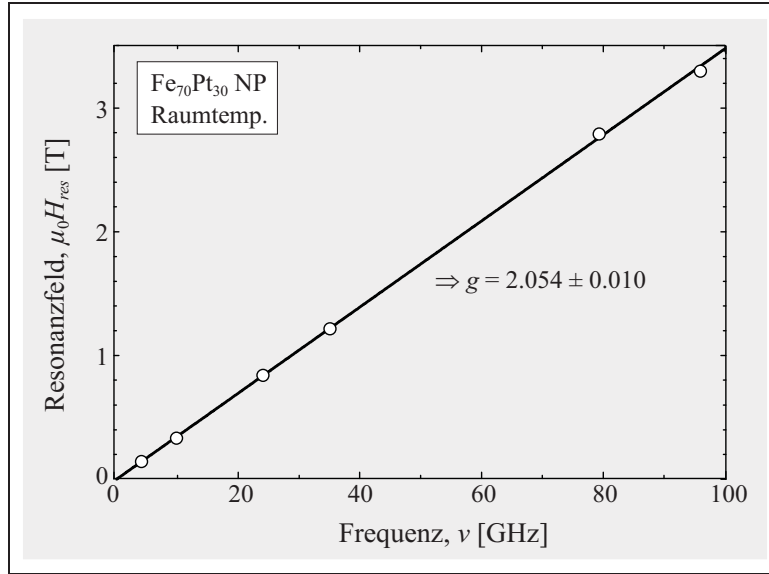


Abbildung 5.16: Die Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes eines Ensembles von $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikeln bei Raumtemperatur zeigt eine lineares Verhalten ähnlich der paramagnetischen Resonanz.

Die Werte der g -Faktoren und der gemessenen magnetischen Momente der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel (s. Abschnitt 5.6) erfüllen diese Gleichung nicht. Dies kann zum einen daran liegen, dass die Partikel in der FMR-Messungen oxidiert sind und die magnetischen Momente nur an oxid-freien Nanopartikeln bestimmt wurden bzw. bestimmt werden können. Zum anderen erfüllen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen nicht die Voraussetzung, dass die Spin-Bahn-Wechselwirkung gering ist. Des Weiteren werden durch die XMCD-Analyse nur die *effektiven* magnetischen Spinmomente bestimmt, die noch den Dipoloperator T_z beinhalten. Eine ausführlichere Diskussion folgt im nächsten Abschnitt.

| Fe-Gehalt, x [at%] | 32 ± 5 | 48 ± 5 | 53 ± 5 |
|----------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| d_{mean} | 3.6 | 3.4 | 2.7 |
| g -Faktor | 2.024 ± 0.020 | 2.034 ± 0.010 | 2.075 ± 0.025 |
| $\Delta B_{1/2}$ [T] | 0.342 ± 0.010 | 0.134 ± 0.010 | 0.120 ± 0.010 |
| Fe-Gehalt, x [at%] | 60 ± 5 | 66 ± 5 | 70 ± 5 |
| d_{mean} | 3.1 | 3.3 | 2.5 |
| g -Faktor | 2.053 ± 0.020 | 2.055 ± 0.020 | 2.054 ± 0.010 |
| $\Delta B_{1/2}$ [T] | 0.060 ± 0.004 | 0.064 ± 0.005 | 0.090 ± 0.006 |

Tabelle 5.3: Halbwertsbreiten der FMR-Absorptionen bei $\nu \approx 9.8\text{GHz}$ und g -Faktoren für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel verschiedener Zusammensetzung.

5.6. Quantifizierung magnetischer Momente und Koerzitivitäten

Die magnetischen Momente wurden elementspezifisch durch die Analyse der XANES- und XMCD-Spektren ermittelt, die Koerzitivfelder wurden durch Messungen des feldabhängigen XMCD an der L_3 -Kante des Eisens bestimmt. Als erstes werden die magnetischen Spinmomente der Fe-Atome in den 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten [116] als Referenz gezeigt und mit den mittels der SPR-KKR-Methode berechneten Werten verglichen, bevor die Ergebnisse an oxidfreien $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln zusammengefasst und diskutiert werden. Es wurden sowohl die magnetischen Spin- und Bahnmomente des Eisens als auch des Platins bestimmt durch Messungen des XMCD an den $L_{3,2}$ -Kanten dieser Elemente. Im weichen Röntgenbereich wird zudem der XMCD-Effekt an den $N_{6,7}$ -Absorptionskanten des Platins betrachtet um einen qualitativen Zusammenhang zwischen dem XMCD-Signal an diesen Kanten und dem Verhältnis des magnetischen Bahnmoments zum Spinmoment herzustellen. Alle Nanopartikel-Ensembles haben eine Größenverteilung um einem mittleren Durchmesser von 6–6.5nm, um Größeneffekte, die die magnetischen Eigenschaften verändern können, auszuschließen. (Diese werden im nächsten Kapitel diskutiert.) Am Ende dieses Abschnitts werden die g -Faktoren aus den elementspezifischen magnetischen Momenten der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel berechnet und mit den FMR-Ergebnissen aus dem letzten Abschnitt verglichen.

Spinmomente des Eisens in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten Die magnetischen Spinmomente des Eisens in den 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten wurden durch die Auswertung der XANES- und XMCD-Signale bei $T = 15\text{K}$ in einem Magnetfeld $B = 2.8\text{T}$ bestimmt [116]. Diese sind in der Abbildung 5.17 als Funktion des Fe-Gehalts aufgetragen. Es ist deutlich erkennbar, dass mit steigendem Fe-Gehalt das Spinmoment der Fe-Atome abnimmt von knapp $3\mu_B$ beim niedrigsten Fe-Gehalt von 27at% auf $2.2\mu_B$ bei 67at% Fe. Diese Abnahme verläuft bis zu einem Fe-Gehalt von ca. 46at% sehr flach, das Spinmoment ist im Rahmen des Fehlers in diesem Bereich konstant. Bei den Fe-reichen Schichten (58at% und 67at% Fe) ist das Spinmoment jedoch deutlich reduziert. Qualitativ wird dieser Verlauf auch von den mittels der SPR-KKR-Methode berechneten Werten bestätigt. Bis zum Fe-Gehalt von 46at% stimmen die berechneten und die experimentell bestimmten Werte des Fe-Spinmoments sehr gut überein. Mit weiter zunehmendem Fe-Gehalt wurde experimentell jedoch eine stärkere Abnahme des Spinmoments gemessen als die Theorie vorgibt. Die Ursache dieser Abweichung konnte im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht geklärt werden.

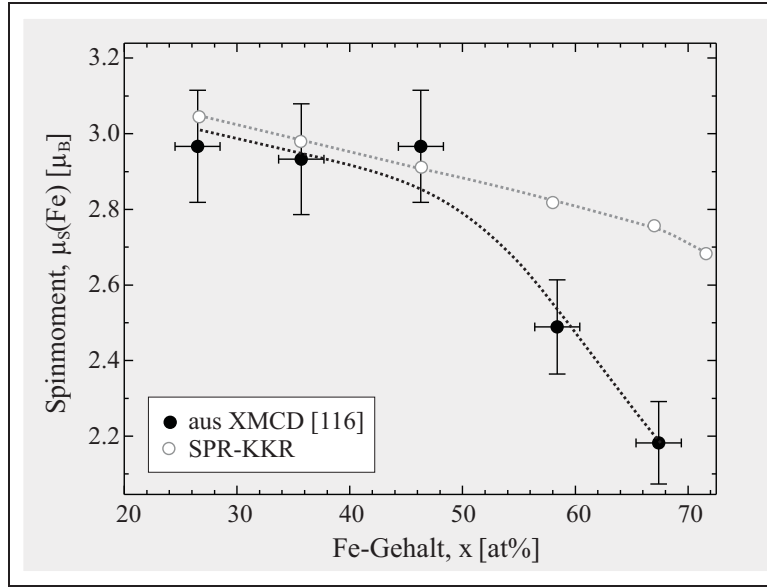


Abbildung 5.17: Kompositionsabhängigkeit der Spinmomente des Eisens in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten nach Analyse des XMCD [116] und theoretisch berechnete Werte. Die gestrichelten Linien verdeutlichen den Verlauf.

$\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel Die Messungen der XANES- und XMCD-Spektren der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel wurden bei den tiefstmöglichen Temperaturen durchgeführt, d.h. $T \approx 15\text{K}$ bei Messungen an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens sowie den $N_{6,7}$ -Kanten des Platins und $T \approx 7\text{K}$ bei Messungen an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins. Zur Bestimmung der magnetischen Momente dienten hierbei nur die Messungen an den jeweiligen $L_{3,2}$ -Kanten, da die Auswertung der Messungen an den $N_{6,7}$ -Kanten nicht mithilfe der Summenregeln erfolgen kann. T. SHISHIDOU et al. zeigten, dass die ungewöhnliche Linienform an diesen Kanten durch einen starken Interferenz-Effekt (FANO-Effekt, [140]) resonanter Photoemission verursacht wird [141]. Als Beispiel ist die Absorption der $\text{Fe}_{0,20}\text{Pt}_{0,80}$ -Nanopartikel in Abbildung 5.18 für verschiedene Richtungen der Magnetisierung gezeigt. Der XMCD ist für die vier Proben mit unterschiedlichem Fe-Gehalt in Abbildung 5.20 dargestellt. Aus Gründen der übersichtlicheren Darstellung wurden die Spektren zum Teil vertikal verschoben. Qualitativ zeigt sich derselbe Verlauf: mit zunehmender Photonenenergie tritt an der N_7 -Kante ein XMCD-Signal auf, das vom negativen Bereich in den positiven wechselt. An der N_6 -Kante gibt es ein positives und dann ein negatives XMCD-Signal. Der Vergleich des Unterschiedes in den Punkten B und B' kann eine relative Aussage über das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zu effektiven Spinmoment (μ_l/μ_s^{eff}) liefern [141]. Je größer dabei die Amplitude von $B' - B$ ist, desto kleiner ist das Verhältnis μ_l/μ_s^{eff} . Trotz der schwachen Signale kann man erkennen, dass für die Probe aus $\text{Fe}_{0,20}\text{Pt}_{0,80}$ -Nanopartikeln die Amplitude $B' - B$ am kleinsten ist, d.h. μ_l/μ_s^{eff} also größer als bei den anderen Proben ist. Die Quantifizierung des Verhältnisses von magnetischem Bahn- zum effektiven Spinmoment der Pt-Atome zeigt aber,

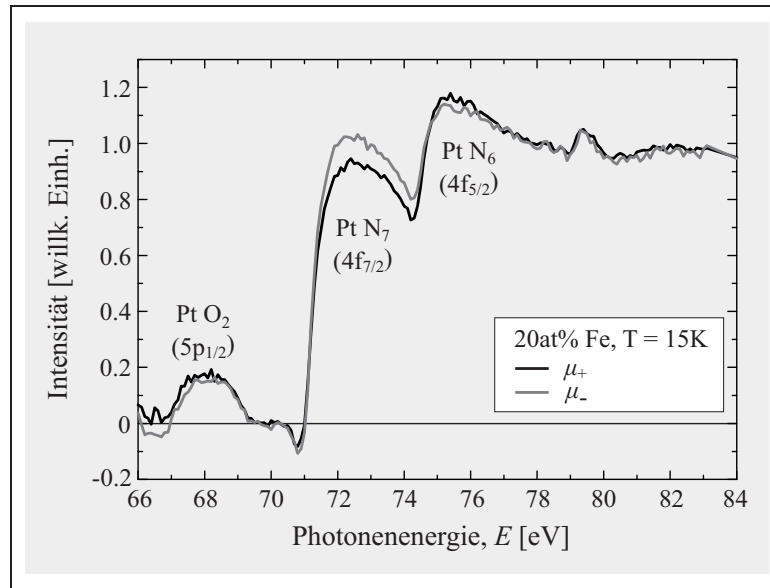


Abbildung 5.18: XANES an den $N_{6,7}$ -Absorptionskanten (sowie der O_2 -Kante) des Platins von $Fe_{0.20}Pt_{0.80}$ -Nanopartikeln für entgegengesetzte Richtungen der Magnetisierung.

dass größte Verhältnis von μ_l/μ_s^{eff} in den $Fe_{0.50}Pt_{0.50}$ -Nanopartikeln auftritt (vgl. Tab. 5.4). Das zeigt, dass selbst eine qualitative Analyse nicht möglich ist. Das liegt daran, dass die Amplitude $B' - B$ nur eine schwache Abhängigkeit vom Verhältnis von magnetischem Bahn- zum effektiven Spinnmoment aufweist und die Stärke des FANO-Effekts nicht bekannt ist, der einen großen Einfluss auf die Amplitude $B' - B$ hat [141]. In Abbildung 5.19 sind für drei dieser Proben die XANES-Spektren und XMCD-Signale an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens und des Platins sowie deren Integral gezeigt. Die Integrale des XMCD wurden für die Absorption durch das Fe zur besseren Darstellung mit dem Faktor 2 multipliziert ebenso wie das des XMCD an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins der $Fe_{0.20}Pt_{0.80}$ -Nanopartikel. Von den an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens gemessenen XANES-Signalen sind bereits die durch eine Zwei-Stufen-Funktion beschriebenen Übergänge in das Kontinuum subtrahiert. Von den an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins gemessenen XANES-Signalen sind Referenzsignale subtrahiert, die an einer Au-Folie aufgenommen wurden (s. Unterabschnitt 3.2.4). Zusätzlich sind die Werte der Parameter p , q und r zur Quantifizierung der magnetischen Momente gemäß den Gleichungen (2.55) markiert. Auffällig ist am Integral der XANES-Signale, dass sich ihre Intensität, die im einfachen Modell der Einteilchentheorie ein Maß für die unbesetzten Endzustände ist, deutlich ändert. Mit zunehmendem Fe-Gehalt wird die Intensität an den Absorptionskanten des Platins größer, was auch theoretisch erwartet wird. Aus SPR-KKR-Rechnungen ergibt sich eine Zahl unbesetzter 5d-Zustände des Platins von 1.5757 für Volumenmaterial aus $Fe_{0.20}Pt_{0.80}$ und 1.7353 für Volumenmaterial aus $Fe_{0.59}Pt_{0.41}$ (vgl. Tabelle 8.1 auf Seite 8.1).

Das Verhältnis dieser beiden Werte entspricht $n_h^{5d}(\text{Fe}_{0.20}\text{Pt}_{0.80})/n_h^{5d}(\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}) \approx 0.91$. Mit einem experimentellen Verhältnis der Intensitäten von 0.9 stimmen diese Werte aus Theorie und Experiment gut überein. Anders verhält es sich beim Fe: Während theoretisch kaum eine Änderung erwartet wird, ergibt sich eine Abnahme der XANES-Intensität mit steigendem Fe-Gehalt. Das heißt in diesem Modell, dass die Zahl der unbesetzten 5d-Zustände des Platins zunimmt und die Zahl der unbesetzten 3d-Zustände abnimmt mit steigendem Fe-Gehalt bis zu einem Anteil von 59at%. Die ersten EXAFS-Oszillationen, die besonders bei der Absorption an den $L_{3,2}$ -Kanten sichtbar werden, ändern sich ebenfalls aufgrund der unterschiedlichen Zusammensetzung und der verschiedenen Gitterkonstanten. Aus den XMCD-Signalen wurden die elementspezifischen magnetischen Momente bestimmt, die in Tabelle 5.4 zusammengefasst sind. Während die effektiven magnetischen Spinmomente um $2.2\mu_B$ liegen und sich kaum ändern, unterscheiden sich die im Pt induzierten effektiven magnetischen Spinmomente stark: In den Pt-reichen Nanopartikeln ist $\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt}) \approx 0.089\mu_B$ während in den $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln bereits $\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt}) \approx 0.41\mu_B$ ist. Die Fe-reiche Probe weist wieder einen kleineren Wert auf: $\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt}) \approx 0.29\mu_B$. Qualitativ wird dieser Verlauf des induzierten Moments auch von den Ergebnissen der SPR-KKR-Rechnungen bestätigt. Darin ist der Unterschied der Momente zueinander allerdings weitaus geringer. Das magnetische Bahnmoment des Eisens und des Platins liegen in derselben Größenordnung mit Ausnahme der Werte der Pt-reichen Partikel. Eine mögliche Ursache könnte hierbei wiederum eine nicht homogene Verteilung der Fe-Atome über das gesamte Partikel sein (vgl. Abschnitt 4.5). Dies kann gerade bei sehr geringem Fe-Gehalt

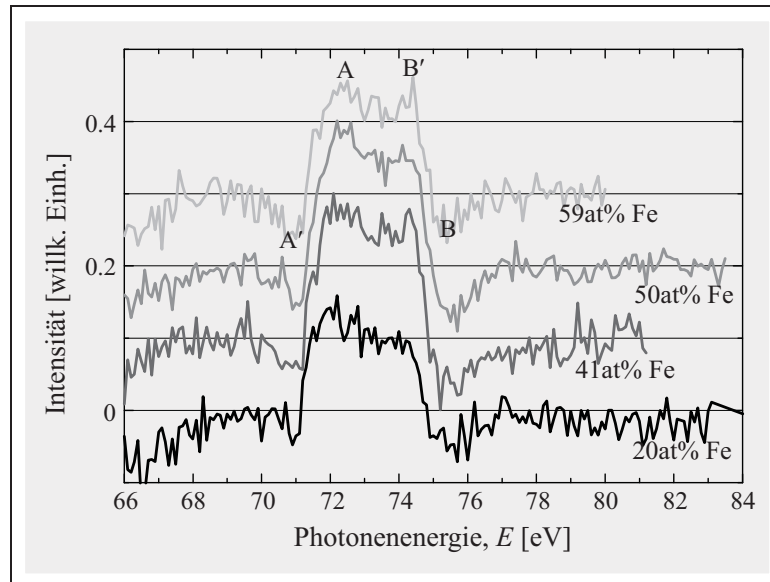


Abbildung 5.20: XMCD an den $N_{6,7}$ -Kanten des Platins verschiedener $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel bei $T = 15\text{K}$. (Zur übersichtlicheren Darstellung wurden die Spektren zum Teil vertikal verschoben.)

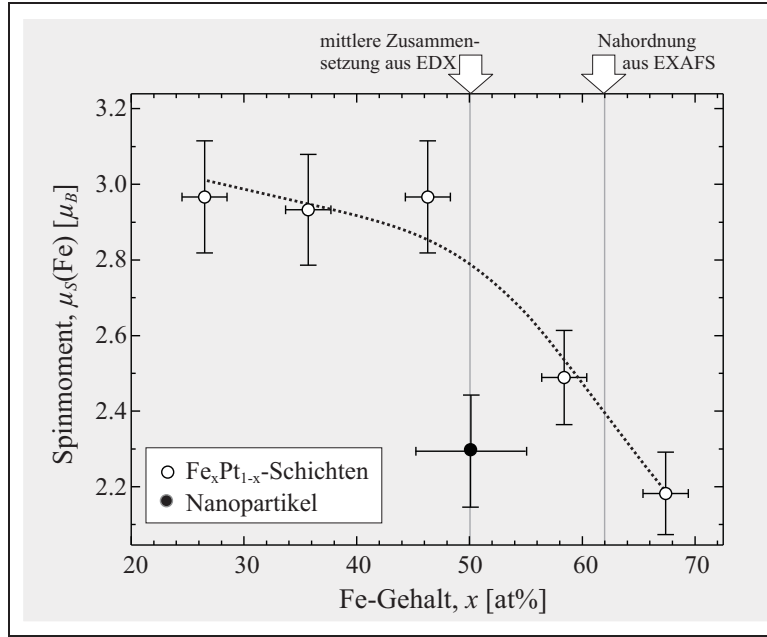


Abbildung 5.21: Einordnung des magnetischen Spinnmoments der Fe-Atome in FePt-Nanopartikeln im Vergleich zu denen in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten als weiterer Hinweis darauf, dass in den Nanopartikeln Fe in Fe-reicher Umgebung vorliegt. Die weißen Pfeile markieren die Zusammensetzung, die entweder über das Partikel gemittelt wurde oder der chemischen Nahordnung entspricht.

dazu führen, dass in Pt-Atomen, die nur Pt als nächste (und übernächste) Nachbarn haben, quasi kein magnetisches Moment induziert wird oder sie sich antiferromagnetisch ausrichten. Die Analyse der chemischen Nahordnung, die in Abschnitt 4.5 vorgestellt wurde, zeigt, dass Fe in Fe-reicher Umgebung vorliegt. Dabei ist der Fe-Gehalt in den Nanopartikeln, die ca. 50at% Fe

| Fe-Gehalt, x [at%] | 20 ± 5 | 41 ± 5 | 50 ± 5 | 59 ± 5 |
|---|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| $\mu_s^{\text{eff}}(\text{Fe}) [\mu_B]$ | 2.14 ± 0.20 | 2.14 ± 0.20 | 2.28 ± 0.25 | 2.11 ± 0.20 |
| $\mu_l(\text{Fe}) [\mu_B]$ | 0.094 ± 0.020 | 0.071 ± 0.015 | 0.048 ± 0.010 | 0.072 ± 0.016 |
| $\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt}) [\mu_B]$ | 0.089 ± 0.01 | - | 0.41 ± 0.02 | 0.29 ± 0.02 |
| $\mu_l(\text{Pt}) [\mu_B]$ | 0.008 ± 0.003 | - | 0.054 ± 0.006 | 0.032 ± 0.004 |
| $\mu/\text{Atom} [\mu_B]$ | 0.52 ± 0.05 | - | 1.40 ± 0.10 | 1.42 ± 0.10 |
| $\mu_l/\mu_s^{\text{eff}} [\%]$ | 5.1 ± 1.0 | - | 3.8 ± 1.0 | 4.0 ± 1.0 |
| g -Faktor | 2.10 ± 0.02 | - | 2.07 ± 0.02 | 2.08 ± 0.02 |
| H_c [mT] | 17 ± 5 | 20 ± 5 | 36 ± 5 | 24 ± 5 |

Tabelle 5.4: Kompositionsabhängigkeit elementspezifischer magnetischer Momente, der daraus berechneten g -Faktoren sowie der Koerzivitäten in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln.

enthalten, in der Nachbarschaft der Fe-Atome erhöht auf ca. 62at%. Auch das im Vergleich zu dem Spinmoment in der entsprechenden $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schicht reduzierte magnetische Spinmoment des Eisens in den Nanopartikeln gibt einen Hinweis darauf, dass das Fe in Fe-reicher Umgebung vorliegt: So passt der Wert des magnetischen Spinmoment besser zu dem der Fe-reichen Schichten mit einem Fe-Gehalt zwischen 58at% und 67at%, was in der Abbildung 5.21 zu sehen ist.

Aus den elementspezifischen magnetischen Momenten kann das gemittelte Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zum Spinmoment berechnet werden gemäß

$$\frac{\mu_l}{\mu_s^{\text{eff}}} = \frac{x \cdot \mu_l(\text{Fe}) + (1 - x) \cdot \mu_l(\text{Pt})}{x \cdot \mu_s^{\text{eff}}(\text{Fe}) + (1 - x) \cdot \mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt})} \quad (5.14)$$

und mit Hilfe der Gleichung (5.13) der g -Faktor der Nanopartikel bestimmt werden. Der einfache Zusammenhang zwischen g -Faktor und magnetischen Momenten gilt allerdings nur für Systeme mit schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung [13,26,136]. In der Abbildung 5.22 sind die so berechneten g -Faktoren als Funktion des Fe-Gehalts aufgetragen sowie die mittels der FMR direkt bestimmten Werte. Für die kleineren Nanopartikel, deren Werte durch Kreise gekennzeichnet sind, wurden keine Messungen an den $L_{3,2}$ -Messungen durchgeführt, sodass der g -Faktor nur aus dem Verhältnis von magnetischem Bahn- zum Spinmoment der Fe-Atome berechnet wurde. Da dieses Verhältnis in den Pt-Atomen i.a. größer ist, führt die Berechnung über

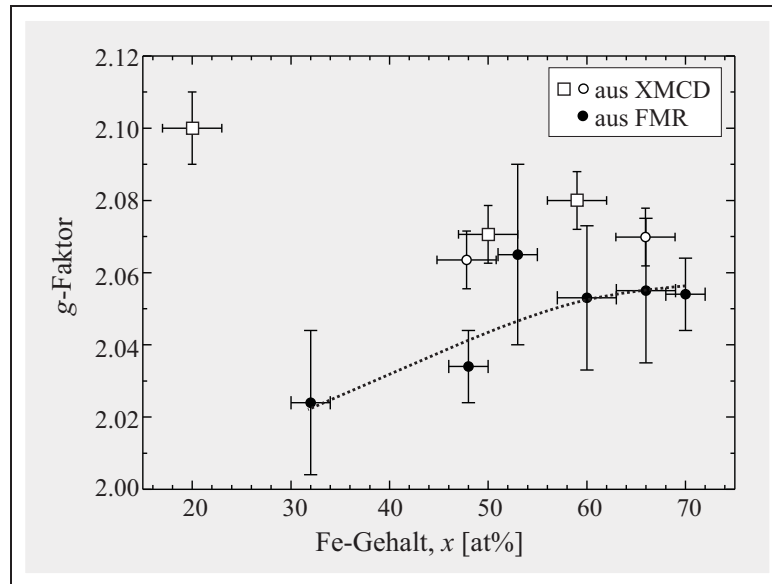


Abbildung 5.22: Kompositionsabhängigkeit der mittels FMR bestimmten g -Faktoren und der g -Faktoren, die aus den magnetischen Momenten berechnet wurden. Die Kreise gehören dabei zu den Nanopartikeln mit mittleren Durchmessern um 3.4nm, die Quadrate zu Nanopartikeln mit Durchmessern um 6nm. Im Fall der kleineren Nanopartikel wurde nur das Verhältnis von magnetischem Bahn- zu Spinmoment der Fe-Atome berücksichtigt.

die Momente des Eisens allein zu etwas zu kleinen g -Faktoren.

Die aus den Momenten berechneten g -Faktoren sind hier für jede untersuchte Zusammensetzung höher als die mit der FMR direkt gemessenen g -Faktoren. Ein wesentlicher Unterschied zwischen den Proben, an denen die magnetischen Momente bestimmt wurden, und den Proben für FMR-Messungen ist, dass letztere oxidiert waren. Da die Abweichungen zwischen den g -Faktoren jedoch am größten sind für die Pt-reicheren Nanopartikel, die weniger stark oxidiert sind, ist das vermutlich nicht ausschlaggebend. Auch in CoPt_3 -Volumenmaterial, bei dem die Oberflächenoxidation einen vernachlässigbaren Beitrag in der FMR liefert, wurde festgestellt, dass der g -Faktor, der aus den magnetischen Momenten bestimmt wurde, zu groß ist [121].

Diese Überschätzung des g -Faktors könnte auf den Beitrag eines negativen magnetischen Moment des Dipoloperators T_z zum effektiven Spinmoment hinweisen, das in Gleichung (5.13) eingeht und zu einem erhöhten g -Faktor führt.

Des Weiteren gilt die Gleichung (5.13) nur für Systeme mit schwacher Spin-Bahn-Kopplung. Insbesondere in den Pt-reichen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln ist das aber nicht der Fall, was ebenfalls falsche Werte des so berechneten g -Faktors liefern kann. Eine klare Antwort kann jedoch nur die Bestimmung des g -Faktors mittels der FMR an oxidfreien Nanopartikeln geben.

6. Größenabhängigkeit magnetischer Eigenschaften

6.1. Einfluss der Oberfläche auf Spin- und Bahnmoment sowie Koerzitivitäten

Die Größenabhängigkeit magnetischer Eigenschaften konnte an zwei verschiedenen Zusammensetzungen der chemisch ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen untersucht werden. Dafür lagen zum einem $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ -Nanopartikel mit mittleren Durchmessern von 6.5nm und 4.5nm vor sowie $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ -Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 3.1nm, zum anderen Volumenmaterial und Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm einer $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Legierung vor, die auch mit $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm und $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3.4nm verglichen werden. In Abbildung 6.1 ist das effektive magnetische Spinmoment gezeigt, das aus den XMCD-Messungen bestimmt wurde. Es ist deutlich zu sehen, dass mit kleiner werdender Größe das effektive Spinmoment kleiner wird und zwar sowohl das des Eisens als auch das des Platins.

In der Literatur wird bei der Größenabhängigkeit des Spinmoment in Fe-Clustern mit einem Durchmesser von 2.4nm einem ebensolchen Verhalten berichtet [142], allerdings liegen dort die Änderungen nur im Bereich von 10% im Vergleich zum Volumenmaterial. Das kann mehrere Ursachen haben: Eine Möglichkeit wäre eine nicht-kollineare Spinstruktur (*spin canting*), die verursacht wird durch eine im Vergleich zur Austauschwechselwirkung starke Oberflächenanisotropie [143,144]. Da in den chemisch ungeordneten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln keine Oberflächenanisotropieenergie erwartet wird, die größer oder zumindest genauso groß wie die Austauschenergie ist, ist dieser Fall unwahrscheinlich. Des Weiteren kann eine Reduktion des effektiven Spinmoments aufgrund eines negativen Beitrags des magnetischen Dipoloperators $\langle T_z \rangle$ nicht ausgeschlossen werden. Wegen der starken Spin-Bahn-Wechselwirkung in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen kann dieser Beitrag nicht durch eine Analyse der Winkelabhängigkeit des XMCD [145] bestimmt werden und mittelt sich auch bei statistisch verteilten kristallografischen

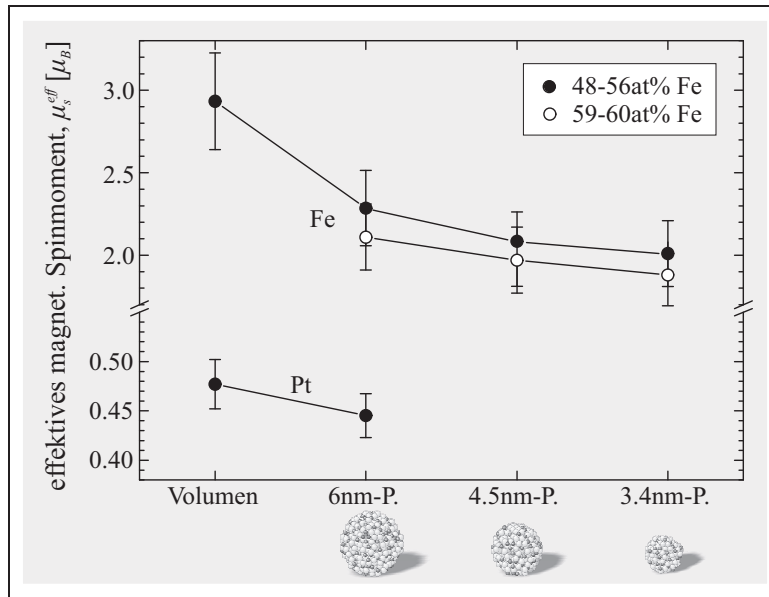


Abbildung 6.1: Größenabhängigkeit des effektiven Spinnmoments Fe-Atome in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln mit einem Fe-Gehalt um 50at%

Achsen der Partikel nicht heraus [147]. Allerdings ist dieser Beitrag im Allgemeinen gering und sollte nicht die beobachtete Reduktion des effektiven Spinnmoments um 20% in Nanopartikeln mit einem Durchmesser um 6.3nm im Vergleich zum Spinnmoment in einer 50nm dicken Schicht bewirken. Eine Änderung der magnetischen Momente im Vergleich zum Volumenmaterial aufgrund inhomogener Legierungsbildung kann hingegen schon solch starke Auswirkungen haben. Bei der Analyse der EXAFS-Oszillationen, die an den $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Nanopartikeln aufgenommen wurden, konnte festgestellt werden, dass die nächsten Nachbarn eines Fe-Atoms einer Legierung mit ca. 62at% Fe entsprechen (s. Abschnitt 4.5). Das effektive magnetische Spinnmoment einer ähnlich Fe-reichen Schicht ($\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$) mit 50nm Dicke beträgt auch nur noch ca.

| | Fe | | Pt | | $\mu_0 H_c$ [mT] |
|--|------------------------------|-------------------|------------------------------|-------------------|------------------|
| | $\mu_s^{\text{eff}} [\mu_B]$ | $\mu_l [\mu_B]$ | $\mu_s^{\text{eff}} [\mu_B]$ | $\mu_l [\mu_B]$ | |
| $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ Vol. | 2.92 ± 0.29 | 0.083 ± 0.012 | 0.47 ± 0.02 | 0.045 ± 0.006 | - |
| $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ 6.3nm | 2.28 ± 0.25 | 0.048 ± 0.010 | 0.41 ± 0.02 | 0.054 ± 0.006 | 36 ± 5 |
| $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ 4.4nm | 2.13 ± 0.21 | 0.062 ± 0.014 | - | - | 18 ± 5 |
| $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.52}$ 3.4nm | 2.01 ± 0.16 | 0.068 ± 0.015 | - | - | 67 ± 8 |
| $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ 6.5nm | 2.07 ± 0.22 | 0.082 ± 0.014 | 0.50 ± 0.03 | 0.035 ± 0.005 | 24 ± 5 |
| $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ 4.5nm | 1.97 ± 0.20 | 0.139 ± 0.020 | - | - | 44 ± 5 |
| $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ 3.1nm | 1.88 ± 0.20 | 0.068 ± 0.010 | - | - | 49 ± 5 |

Tabelle 6.1: Größenabhängigkeit magnetischer Momente und Koerzitivfelder bei 15K

$2.19\mu_B$ [116] (vgl. Abb. 5.21 auf Seite 100).

Das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zum effektiven magnetischen Spinmoment der Fe-Atome ($\mu_l(Fe)/\mu_s^{eff}(Fe)$) nimmt hingegen mit kleiner werdendem Durchmesser zu: Während es bei den $Fe_{0.59}Pt_{0.41}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.5nm 4.0% beträgt, ist bei einem mittleren Durchmesser von 4.5nm auf 7.0% angestiegen. Bei den $Fe_{0.50}Pt_{0.50}$ -Nanopartikeln ist das Verhältnis ungefähr das gleiche wie im Volumenmaterial und damit ebenfalls geringer als bei den kleineren Nanopartikeln mit ähnlicher Komposition wie in der Abbildung 6.2 gezeigt ist. Der Vergleich des über die Fe- und Pt-Atomen gemäß Gleichung (5.14) gemittelten Verhältnisses vom magnetischen Bahnmoment zum effektiven Spinmoment zeigt ebenfalls eine leichte Erhöhung von $\mu_l/\mu_s^{eff} \approx 3.6\%$ im Volumenmaterial auf 4.1% in den Nanopartikeln mit einem Durchmesser von ca. 6nm. Alle Werte sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

Die Erhöhung des Verhältnisses von magnetischem Bahnmoment zum Spinmoment mit kleiner werdendem Durchmesser, d.h. größer werdendem Oberflächenanteil wird auch qualitativ erwartet: Durch den Symmetriebruch an der Oberfläche kommt es zum *Unquenching* [146] des Bahnmoments. Bei der Größenabhängigkeit des Koerzitivfeldes gibt es im wesentlichen zwei konkurrierende Effekte: Die Vergrößerung der (Oberflächen-)Anisotropie bei kleineren Partikeln führt zu einer Erhöhung des Koerzitivfeldes. Da die Blocking-Temperatur aber vom Produkt $K_{eff} \cdot V$ abhängt, bewirkt die Verkleinerung des Volumens eine Reduktion der Blocking-Temperatur. Befinden sich mehr Nanopartikel bei der Messtemperatur noch im superparamagnetischen Regime, so wird das Koerzitivfeld reduziert. Während offenbar für die $Fe_{0.50}Pt_{0.50}$ -Partikel die Volumenverkleinerung zu einer Verringerung der Koerzitivität der Partikel mit ei-

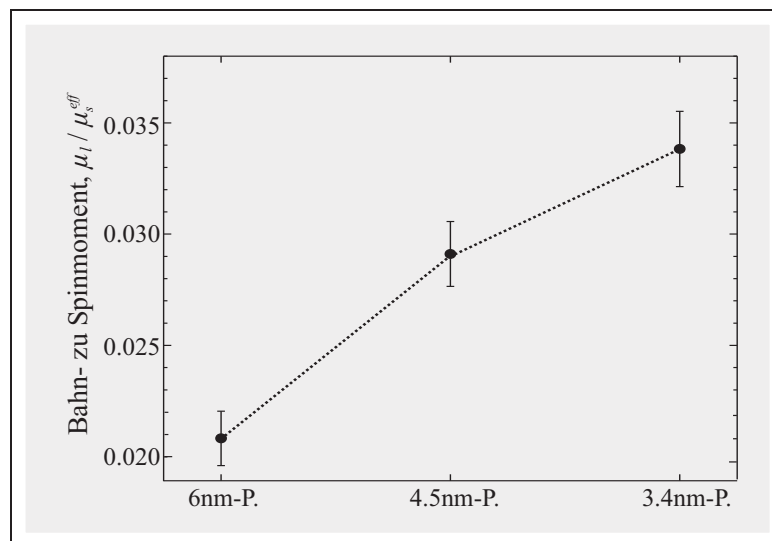


Abbildung 6.2: Größenabhängigkeit des Verhältnisses von magnetischem Bahn- zum Spinmoment der Fe-Atome in Fe_xPt_{1-x} -Nanopartikeln mit einem Fe-Gehalt um 50at%.

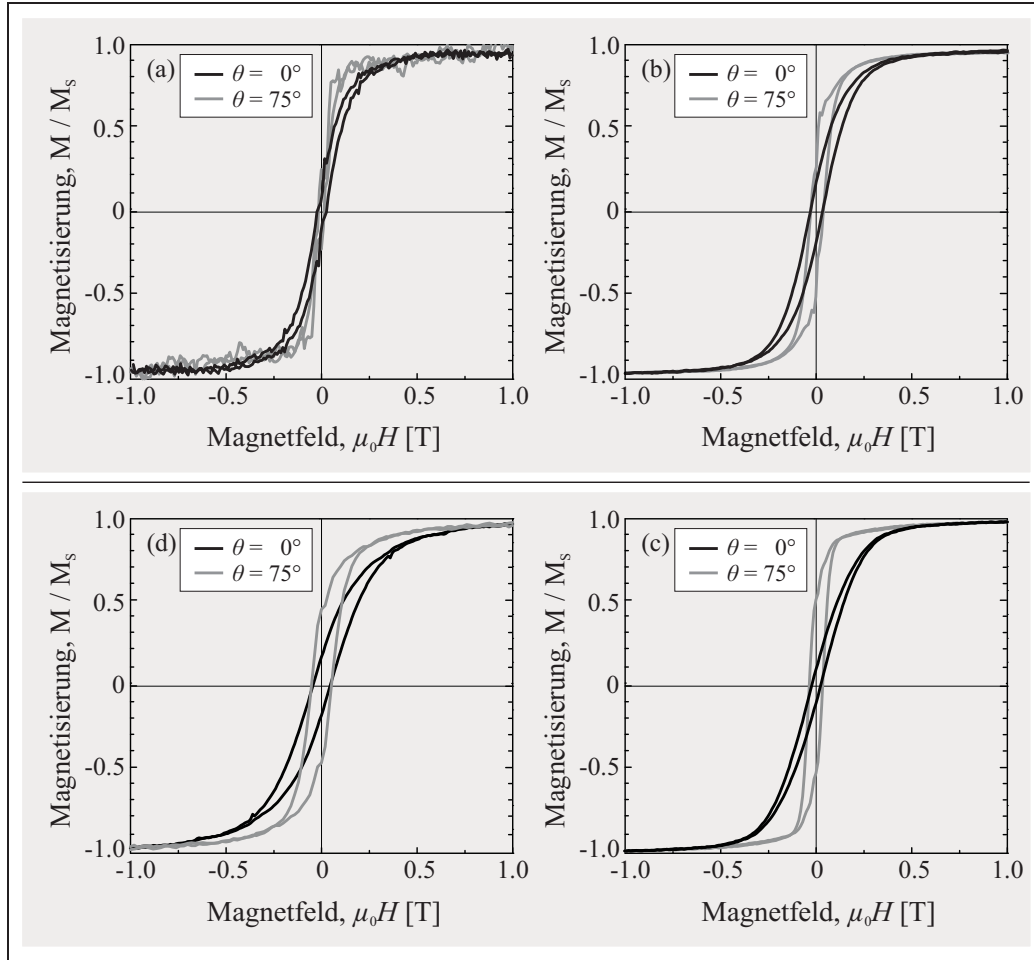


Abbildung 6.3: Magnetisierungskurven für verschiedene Partikelgrößen: (a) $\text{Fe}_{0.56}\text{Pt}_{0.44}$ -Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm, (b) $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm, (c) $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ -Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.5nm, (d) $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ -Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.5nm,

nem mittleren Durchmesser von 4.4nm führt, überwiegt bei weiterer Reduktion des mittleren Durchmessers sowie im Fall der $\text{Fe}_{0.59}\text{Pt}_{0.41}$ -Nanopartikel die durch die Anisotropievergrößerung verursachte Erhöhung des Koerzitivfeldes für kleinere Nanopartikel. Die elementspezifischen Magnetisierungskurven, die an der L_3 -Kante des Eisens bei $T \approx 15\text{K}$ für verschiedenen Winkel zwischen externem Magnetfeld und Substratebene aufgenommen wurden, sind in Abbildung 6.3 für jeweils zwei verschiedene Partikelgrößen gezeigt. Neben der Koerzitivfeldänderung mit größer werdendem Durchmesser (in der Abbildung von (a) nach (b) bzw. von (c) nach (d)) ist deutlich zu erkennen, dass selbst für die kleineren Nanopartikel die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Partikeln nicht vernachlässigbar ist. Daher ist für alle Proben die schwere Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Substratebene. Zudem zeigt der Vergleich der Koerzitivitäten und der magnetischen Bahnmomente bzw. der Verhältnisse zwischen

magnetischem Bahnmoment zum Spinmoment, dass bei endlichen Temperaturen ein höheres magnetisches Bahnmoment nicht immer eine Erhöhung des Koerzitivfeldes bedeutet.

7. Einfluss struktureller Änderungen auf den Bahnmagnetismus

7.1. Magnetische Momente in FePt-Schichten in A1- oder L1₀-Symmetrie

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, können chemisch ungeordnete Fe_xPt_{1-x}-Legierungen im Bereich um $x \approx 0.5$ durch Tempern in die chemisch geordnete Phase werden, die der thermodynamisch stabilen entspricht. Die chemisch geordnete Phase ist bekannt für ihre hohe magnetokristalline Anisotropie, die im Bereich bei ca. $(6.2 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ J/m}^3$ liegt [6]. Winkelabhängige Messungen des XMCD-Signals an den L_{3,2}-Kanten des Platins sowie die Feldabhängigkeit des XMCD zeigen für chemisch ungeordnete und chemisch geordnete einkristalline Schichten einer Dicke von 50nm deutliche Unterschiede. Die schwere Richtung der Magnetisierung liegt aufgrund der Formanisotropie der chemisch ungeordneten Schicht senkrecht zur Schichtebene während diese Richtung aufgrund der stärkeren magnetokristallinen Anisotropie der chemisch geordneten Schicht die leichte Richtung der Magnetisierung ist. Wie in Abbildung 7.1 zu erkennen ist, reichen selbst externe Magnetfelder von 6T nicht aus, um die chemisch geordnete Legierung magnetisch zu sättigen, wenn das externe Magnetfeld nicht gerade (quasi) parallel zur leichten Richtung liegt.

In Abbildung 7.2 ist die Abhängigkeit des Verhältnisses von magnetischem Bahnmoment zum effektiven magnetischen Spinmoment gezeigt. Zum Vergleich sind auch Daten für 50nm dicke CoPt₃-Schichten aus der Literatur [74] gezeigt. Bei einer Wachstumstemperatur von $T_g = 800\text{K}$ bildet sich für diese Legierung beim Wachstum die chemisch geordnete Phase mit L1₂-Symmetrie. Diese ist gekennzeichnet durch eine niedrige magnetokristalline Anisotropie vergleichbar mit der FePt-Schicht in der chemisch ungeordneten Phase. Bei einer Wachstumstemperatur von 690K kommt es zu einer bevorzugten Anordnung von Co-Pt-Paaren entlang der Wachstumsrichtung [75]. Diese wachstumsinduzierte Anisotropie führt zu einer starken magnetokristallinen Anisotropie, die eine leichte Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Probenebene bedeutet. Dieser Fall ist somit vergleichbar mit der FePt-Schicht mit L1₀-Ordnung.

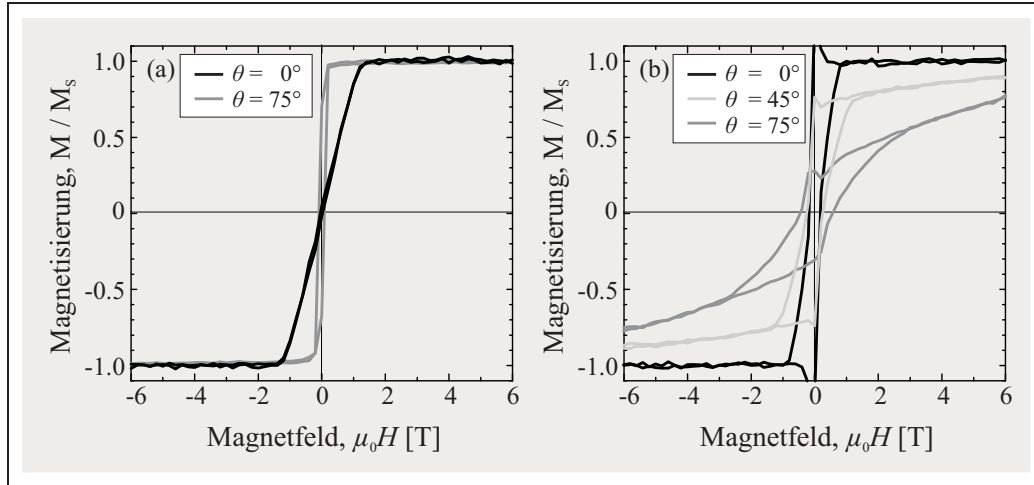


Abbildung 7.1: An der L_3 -Kante des Platins gemessenen feldabhängige Magnetisierung zweier Schichten aus (a) einer chemisch ungeordneten und (b) chemisch geordneten FePt-Legierung bei $T = 7K$.

Der Vergleich der Winkelabhängigkeit des Verhältnisses μ_l/μ_s^{eff} dieser beiden Systeme zeigt daher auch eine qualitative Übereinstimmung. Während diese Verhältnis in der chemisch ungeordneten FePt-Schicht bzw. der $CoPt_3$ -Schicht mit kleiner magnetokristallinen Anisotropie im Rahmen des Fehlers keine Winkelabhängigkeit zeigt, sieht man einen Unterschied in der chemisch geordneten FePt-Schicht ebenso wie in der $CoPt_3$ -Schicht mit der leichten Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Schichtebene: Entlang der leichten Richtung bei $\theta = 0$ ist μ_l/μ_s^{eff} größer als entlang der schweren Richtung der Magnetisierung, was auch für 50nm dicke $CoPt_3$ -Schichten gefunden wurde [74]. Dies kann verursacht werden durch ein größeres Bahnmoment entlang der leichten Richtung der Magnetisierung wie es vorgeschlagen wird im Modell von P. BRUNO [17], das von G. VAN DER LAAN weiter entwickelt wurde [8], und/oder auf einen negativen Beitrag durch den magnetischen Dipoloperator T_z entlang dieser Richtung bzw. einen positiven Beitrag entlang der schweren Richtung der Magnetisierung, was das gemessene effektive magnetische Spinmoment verändert. Die durchgezogenen Linien sollen nur den Verlauf der Messpunkte verdeutlichen. Für den Fall der chemisch geordneten Schicht wird die Linie beschrieben durch die Winkelabhängigkeit des magnetischen Bahnmoments, dass sich in erster Näherung für eine nicht zu starke Spin-Bahn-Wechselwirkung [17] ändert gemäß:

$$\mu_l(\theta) = \mu_l^\perp + (\mu_l^\parallel - \mu_l^\perp) \sin^2[\theta] \quad (7.1)$$

Das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zu effektiven Spinmoment lässt sich damit noch nicht simulieren, zum einen, da Pt eine starke Spin-Wechselwirkung aufweist und damit das Modell nicht mehr gilt und zum anderen, da das effektive magnetische Spinmoment dafür winkelunabhängig sein müsste. Aus den experimentellen Daten wird deutlich, dass das Pt

eine wesentliche Rolle für die Größe der magnetokristallinen Anisotropie spielt und bestätigt die (stark vereinfachende) Vorstellung, dass in Legierungen zwischen 3d- und 5d-Metallen die 5d-Metalle mit ihrer starken Spin-Bahn-Wechselwirkung für das Auftreten großer magnetokristalliner Anisotropien verantwortlich ist, wenn durch das 3d-Metall ein magnetisches Spinmoment induziert wird [148,149]. Nachdem eine Probe beim Einbau in den Probenhalter durchgebrochen ist, konnten die kristallografischen Richtungen des Substrats bestimmt werden, da es entlang der [100]-Richtung am leichtesten bricht. Ausgehend von der später durch XRD-Messungen bestätigte Vermutung, dass die kristallografischen Richtungen der Fe_xPt_{1-x}-Schicht parallel zu denen des Substrats ausgerichtet sind, wurde eine weitere Messung der Schicht mit der Richtung des Magnetfeldes entlang ihrer [111]-Richtung durchgeführt ($\phi = 45^\circ$, $\theta \approx 36^\circ$). In Tabelle 7.1 sind die Werte des Verhältnisses von μ_l/μ_s^{eff} aufgeführt, die sich entlang der verschiedenen kristallografischen Richtungen ergeben. Der Wert für $\theta = 90^\circ$ wurde extrapoliert,

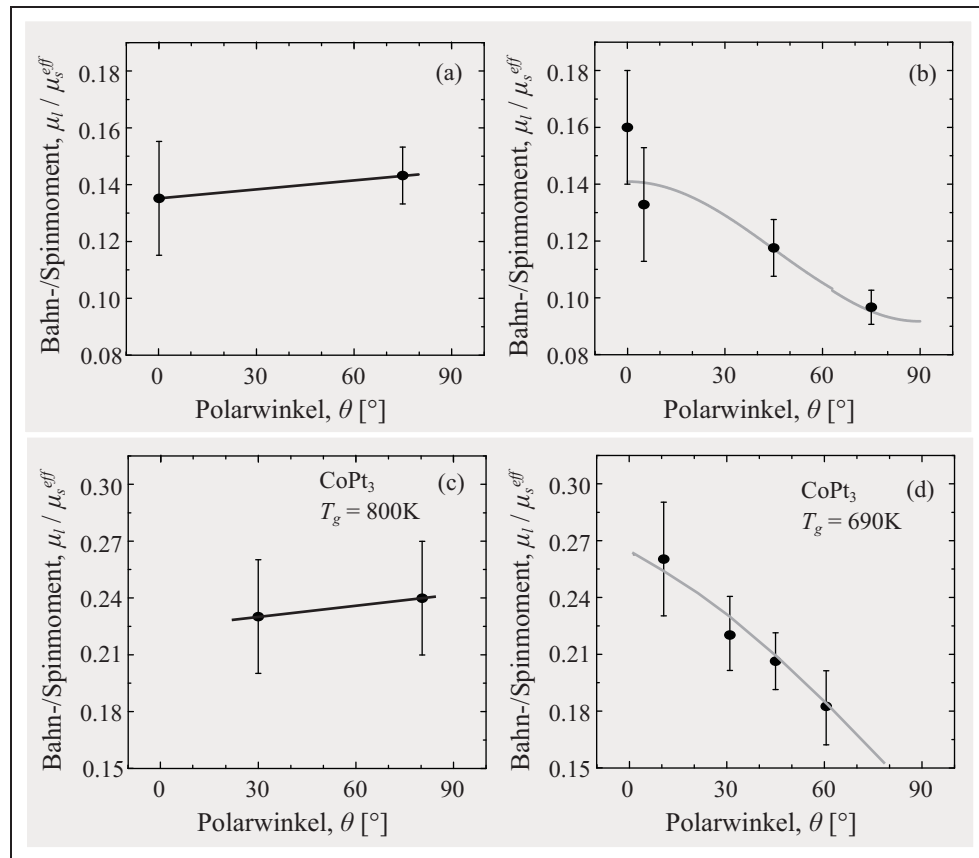


Abbildung 7.2: Winkelabhängigkeit des Verhältnisses $\mu_l(Pt)/\mu_s^{eff}(Pt)$ in (a) einer chemisch ungeordneten und (b) einer chemisch geordneten FePt-Schicht der Dicke 50nm. Die durchgezogenen Linien sollen den Verlauf verdeutlichen. Die Daten in (c) und (d) sind für 50nm dicke CoPt₃-Schichten aus [74], wobei die Schicht in (c) eine kleine magnetische Anisotropie aufweist und die Schicht in (d) eine starke wachstumsinduzierte Anisotropie mit der leichten Richtung senkrecht zur Schichtebene.

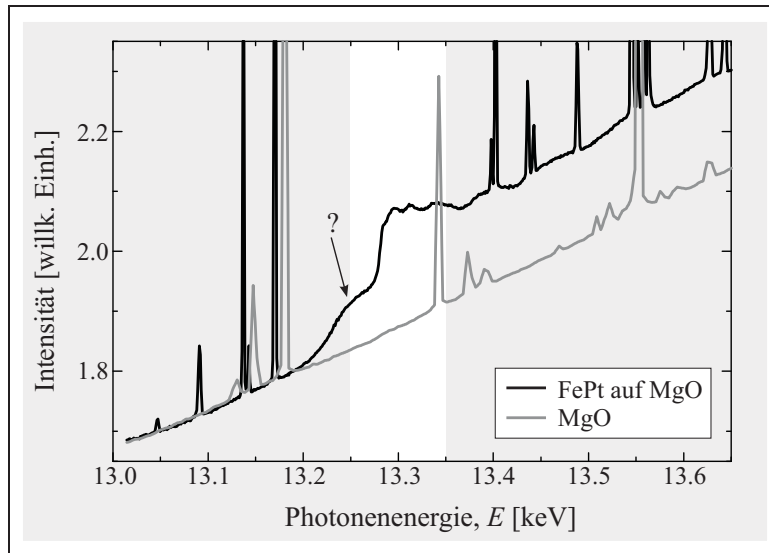


Abbildung 7.3: Röntgenabsorption an der L_2 -Kante des Platins der chemisch ungeordneten FePt-Schicht (schwarze Linie) und des MgO-Substrats (graue Linie). Die weiß hinterlegte Fläche kennzeichnet den üblicherweise aufgenommen Energiebereich, der Pfeil mit dem Fragezeichen weist auf einen „Buckel“ unbekannter Ursache im Spektrum, der die Quantifizierung der magnetischen Momente unmöglich machte.

die [001]-Richtung sei senkrecht zur Schichtebene.

Eine getrennte Analyse der Winkelabhängigkeiten von Bahn- und Spinmoment war leider nicht möglich. Zum einen, da die chemisch geordnete Probe nur im Fall $\theta = 0$ magnetisch gesättigt werden konnte, zum anderen, weil sich für $\theta = 0$ in beiden Proben ein breiter „Buckel“ an der L_2 -Kante des Platins zeigte, dessen Herkunft nicht geklärt werden konnte. In Abbildung 7.3 ist die Absorption für diesen Fall über einen weiten Energiebereich gezeigt. Die weiß hinterlegte Fläche kennzeichnet den Bereich, in dem üblicherweise die Absorptionsspektren aufgenommen wurden, der Pfeil weist auf den Buckel im Spektrum. Nach dieser Messung wurde

| Struktur | θ [°] | ϕ [°] | | $\mu_l(\text{Pt})/\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt})$ |
|----------|--------------|------------|------------|--|
| fct | 0 | 0 | $M [001]$ | 0.160 ± 0.02 |
| fct | 90 | 0 | $M [100]$ | 0.090 ± 0.02 |
| fct | 36 | 45 | $M [111]$ | 0.128 ± 0.05 |
| fcc | 0 | 0 | $M [001]$ | 0.135 ± 0.02 |
| fcc | 90 | 0 | $M [001]$ | 0.145 ± 0.01 |

Tabelle 7.1: Abhängigkeit des gemessenen Verhältnisses von $\mu_l(\text{Pt})/\mu_s^{\text{eff}}(\text{Pt})$ von der kristallografischen Richtung. Die Werte für $\theta = 90^\circ$ wurden ausgehend von Messwerten bei $\theta = 75^\circ$ extrapoliert.

die Probe umgedreht, sodass das 0.5mm dicke MgO-Substrat dem Röntgenlicht zugewandt war. Leider verschwindet dann auch der Buckel im Spektrum, sodass dessen genaue Form und Lage nicht bestimmt werden und somit auch nicht von Absorptionsspektrum des Platins getrennt werden konnte, was eine Quantifizierung der magnetischen Momente unmöglich macht. In der Abbildung 7.3 sind zudem viele energetisch scharfe Peaks zu sehen, die auf BRAGG-Beugung zurückzuführen sind und die Auswertung ebenfalls erschweren.

7.2. Einstellen der L₁₀-Ordnung in FePt-Nanopartikeln

Um die chemische Ordnung in Nanopartikeln aus einer Fe_{0.50}Pt_{0.50}-Legierung mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm oder 4.4nm einzustellen, wurden diese nach Entfernen der Liganden und der Reduktion der Fe-Oxide in Wasserstoffatmosphäre eines Drucks von ca. 5Pa getempert. Aus der Literatur ist bekannt, dass dabei Temperaturen von 600°C ausreichend sind [150,151]. Aufgrund der hohen magnetokristallinen Anisotropieenergie, für die die chemisch geordnete Legierung bekannt ist, nimmt das Koerzitivfeld mit höherem Ordnungsgrad zu [152].

Ein bekanntes Problem bei der thermischen Behandlung von Nanopartikeln, die auf einem Substrat aufgebracht sind, ist das Versintern zu größeren Strukturen [153]. Dieser Effekt wurde hier insbesondere bei den kleineren Nanopartikeln beobachtet. Um dies zu umgehen, wurde versucht, die chemische Ordnung bei niedrigen Temperaturn zu erhöhen. Dazu wurden die Fe_{0.56}Pt_{0.44}-Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm über eine Dauer von 30min bei 300°C, 400°C und 600°C getempert und jeweils danach die Magnetfeldabhängigkeit des XMCD bei 15K als Maß für die Magnetisierung gemessen [154] sowie SEM-Aufnahmen der Proben gemacht. Die Magnetisierungskurven sind in Abbildung 7.4 gezeigt und die gemessenen Koerzitivfelder in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

Nach dem Tempern bei 400°C ist schon eine deutliche Erhöhung des Koerzitivfeldes von (18 ± 5)mT auf (58 ± 6)mT zu sehen, die SEM-Aufnahmen zeigen jedoch, dass einige der Partikel mit anderen versintert sind. Nach dem Tempern bei 600°C beträgt das Koerzitivfeld (277 ± 10)mT, fast alle Partikel sind jedoch zu größeren versintert 7.5. Der mittlere Durchmesser beträgt nun 7.0nm mit einer Standardabweichung von 0.27. Dabei wurde wieder von einer sphärischen

| Temperatur, T_{temp} [°C] | - | 300 | 400 | 600 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|--------------|
| Koerzitivfeld, $\mu_0 H_c$ [mT] | 18 ± 5 | 19 ± 5 | 58 ± 6 | 277 ± 10 |

Tabelle 7.2: Koerzitivfelder der ungetemperten 4.4nm-Partikel und nach Tempern bei verschiedenen Temperaturen

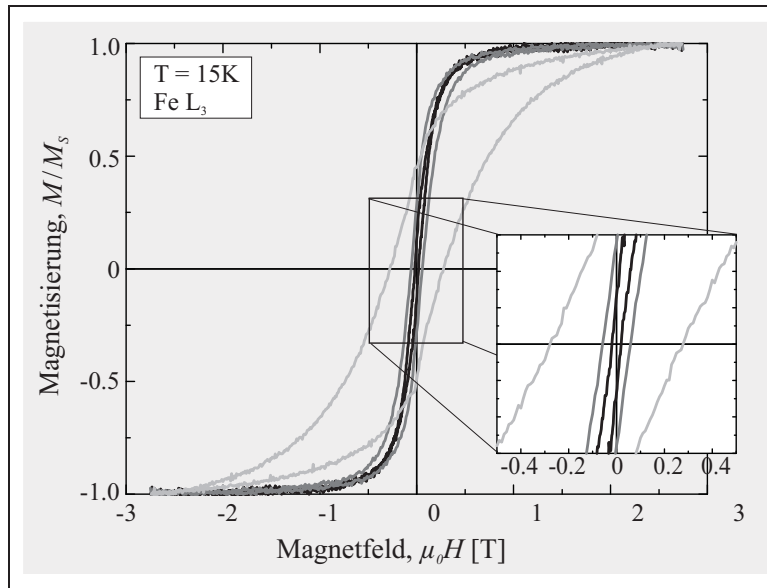


Abbildung 7.4: Magnetisierungskurven der 4.4nm-Partikel nach dem Tempern bei 300°C (schwarz), 400°C (dunkelgrau) und 600°C (hellgrau).

Form der versinterten Partikel ausgegangen, was nicht der Fall sein muss. Daraus ergibt sich, dass zum einen eine Temperatur von 300° über eine Dauer von 30min nicht ausreicht, um die chemisch geordnete Phase zu erreichen. Bei höheren Temperaturen beginnen die Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von 4.4nm zu versintern.

Um die Versinterung zu vermeiden, wurden als nächstes Nanopartikel dieser Größe eine Stunde in einer Argon-Atmosphäre bei nur 520°C getempert. Bei dieser Temperatur ist die Volumendiffusion bereits so hoch, dass sich die L1_0 -Phase einstellen kann, allerdings werden die Liganden noch nicht thermisch zersetzt und verhindern somit die Agglomeration von Nanopartikeln. Erst danach wurde die Probe einem Wasserstoff-Plasma ausgesetzt um Liganden und Oxide zu entfernen. Nach dieser Behandlung ist das Koerzitivfeld deutlich erhöht und liegt bei $(77 \pm 7)\text{mT}$ für $\theta = 0$ bzw. $(64 \pm 5)\text{mT}$ für $\theta = 75^\circ$ jeweils bei einer Temperatur von $T = 15\text{K}$. Trotz der geringen Unterschiede im Koerzitivfeld für diese beiden Richtungen, sind die magnetischen Hysteresen nahezu winkelunabhängig. Das deutet darauf hin, dass die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung vernachlässigbar ist gegenüber der Anisotropie der einzelnen Partikel. Das Verhältnis von Remanenz zu Sättigungsmagnetisierung liegt mit 0.3 allerdings unterhalb des für diesen Fall vorhergesagten Wertes von 0.5 im Rahmen des STONER-WOHLFARTH-Modells. Das bedeutet, dass die gemessenen Magnetisierungskurve noch einen paramagnetischen oder superparamagnetischen Anteil enthält. Geht man davon aus, dass die ferromagnetischen Nanopartikel mit dem STONER-WOHLFARTH-Modell beschreiben werden können, so kann der Volumenanteil dieser Partikel mit $f_{bl} \approx 2M_r/M_s \approx 0.6$ abgeschätzt werden. Damit beträgt der (super)paramagnetische Anteil ca. 40%. Dieser Anteil reduziert die gemessene Koerzitivität auf

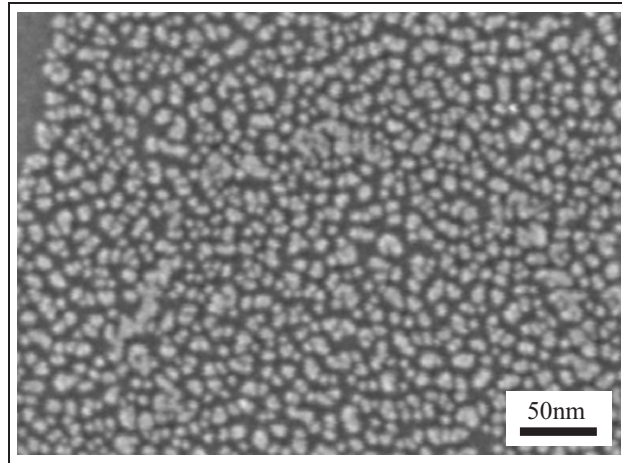


Abbildung 7.5: SEM-Aufnahme der versinterten 4.4nm-Partikel nach Tempern bei 600°C.

ca. die Hälfte des Wertes des ferromagnetischen Anteils [155], die damit bei ca. 130–140mT liegt. Dieser Wert entspricht einer Anisotropie in der Größenordnung von 10^5 J/m^3 , was 50mal geringer ist als die Anisotropie, die in $L1_0$ -geordnetem Volumenmaterial bestimmt wurde. Dies kann auf verschiedenen Ursachen zurückgeführt werden: Der Grad der chemischen Ordnung in den Nanopartikeln ist reduziert, da sie zumindest an der Oberfläche oxidiert waren als sie getempert wurden, was die Bildung der $L1_0$ -Struktur an der Oberfläche verhindern kann. Denkbar ist auch eine Reduktion der gesamten Anisotropie eines Partikels durch eine negative Oberflächenanisotropie. Da diese beiden Effekte vom Oberflächenanteil der Partikel abhängen, kann auch durch größenabhängige Messreihen keine eindeutige Aussage getroffen werden, welcher dieser Effekte überwiegt bzw. ob es überhaupt eine negative Oberflächenanisotropie gibt.

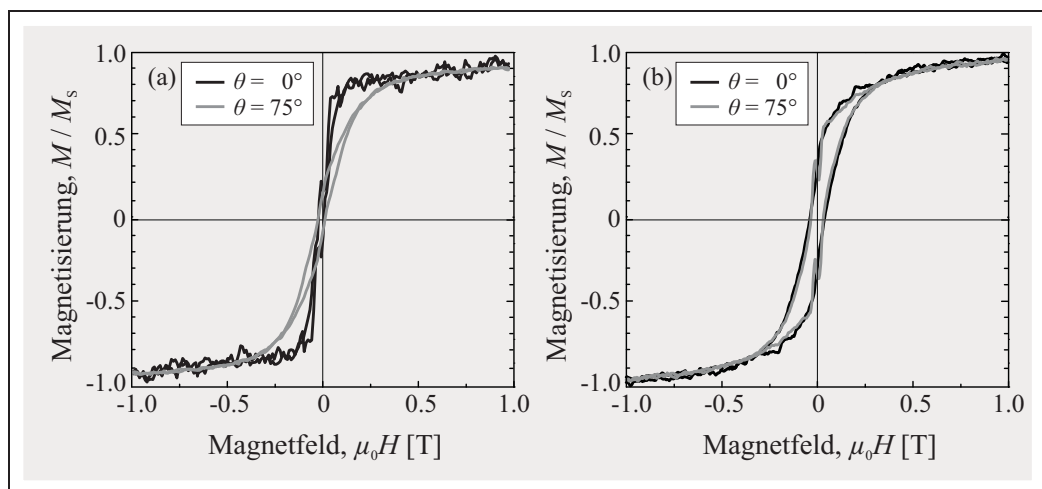


Abbildung 7.6: Magnetisierungsmessungen an der L_3 -Kanten des Eisens der ungetemperten (a) und der bei 520°C in Ar-Atmosphäre getemperten Probe (b) aus Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser um 4.4nm.

Um das Einstellen der $L1_0$ -Ordnung in oxidfreien Nanopartikeln und die damit verbundenen Änderungen magnetischer Eigenschaften genauer untersuchen zu können, wurden größere Nanopartikel nach der Plasmabehandlung in situ getempert, die aufgrund ihrer Größe eine geringere Mobilität aufweisen, was die Versinterung reduzieren sollte. Diese Versuche wurden mit Nanopartikel einer chemisch ungeordneten $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Legierung mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm durchgeführt. Die Bedeckung dieser Probe war sehr gering: Ungefähr 10% des Substrats war mit Nanopartikeln belegt, die Inseln von 100–200 Partikeln bildeten. Innerhalb dieser Inseln betrug der Abstand von Mittelpunkt zu Mittelpunkt benachbarter Partikel ca. 9nm. Es stellte sich heraus, dass selbst nach 30-minütigem Tempern bei einer Temperatur von 600°C weniger als 20% der Nanopartikel versinterten. Das Versintern geschah hauptsächlich nur an den Rändern der Inseln. Die Größenverteilung weist deshalb auch eine breitere Standardabweichung auf ($\sigma = 0.25$), der mittlere Durchmesser ändert sich jedoch kaum auf 6.43nm. Eigenschaften, die sich an diesen Partikeln nach dem Tempern geändert haben, sind also zum großen Teil auf strukturelle Änderungen in dem einzelnen Partikeln zurückzuführen und nicht so sehr durch das Versintern hervorgerufen. Ein Nachweis mittels XRD auf die chemisch geordnete Phase nach dem Tempern konnte nicht erbracht werden, da die Bedeckung zu gering war. Einen Hinweis auf eine strukturelle Änderung gab es jedoch bei der Analyse der XANES-Spektren an den $L_{3,2}$ -Kanten des Platins: Bei der Anpassung der Au-Referenzspektren an die Pt-Spektren vor und nach dem Tempern musste deren Energie-Achse mit unterschiedlichen Faktoren gestreckt werden, woraus berechnet werden konnte, dass der mittlere Abstand nächster Nachbarn nach dem Tempern um ca. 1% verringert ist, was man auch für die chemisch geord-

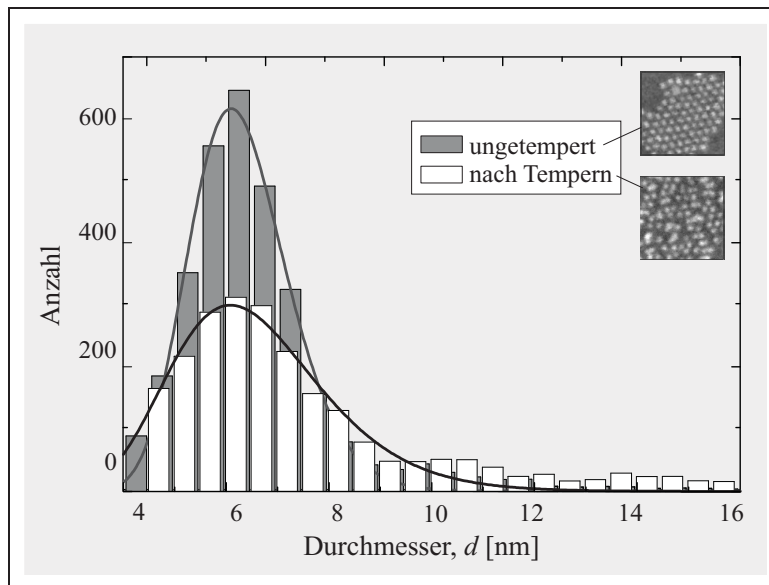


Abbildung 7.7: Größenverteilung der $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikel vor und nach dem Tempern sowie SEM-Bilder typischer Bereiche der Größe 100nm×100nm auf der Probe.

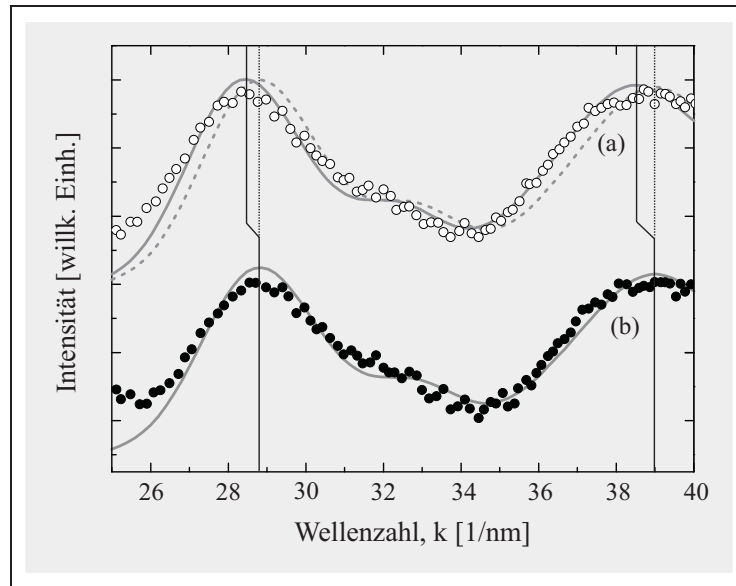


Abbildung 7.8: Unterschiedliche Anpassung der Au-Referenzspektren (durchgezogene Linien) an die ersten EXAFS-Oszillationen an der L₃-Kante des Platins der ungetemperten (a) und der getemperten Probe (b).

nete Phase gegenüber der ungeordneten erwartet. In Abbildung 7.8 sind die Pt-Spektren zusammen mit den Referenzspektren über der Wellenzahl aufgetragen. Auch wenn nur ein kleiner Bereich oberhalb der Absorptionskante gemessen wurde, so ist klar zu sehen, dass die beiden aufgenommenen Maxima der EXAFS-Oszillationen der getemperten Probe einen größeren Abstand zueinander haben, was gleichbedeutend ist mit einer kleineren mittleren Abstand nächster Nachbarn zum Absorberatom. Die Anpassung der Au-Spektren erfolgte für die Messung an der Probe vor dem Tempern durch Streckung der Energie-Achse um einen Faktor 1.12. Mit der bekannten Gitterkonstanten von Au, die 0.408nm beträgt, lässt sich die Gitterkonstante des im Innern des Partkels berechnen und beträgt: $a \approx a_{Au} / \sqrt{1.12} \approx 0.385\text{nm}$. Im Rahmen des Fehlers von $\pm 0.005\text{nm}$ stimmt dieser Wert sehr gut mit der durch XRD- und EXAFS-Analyse in Abschnitt 4.2 bestimmten Gitterkonstanten von $(0.386 \pm 0.002)\text{nm}$ überein.

Nach dem Tempern ist für die Anpassung eine Streckung der Energieachse der Au-Spektren um einen Faktor 1.15 nötig, das bedeutet, die mittlere Gitterkonstante innerhalb der Partikel beträgt dann nur noch $a = (0.380 \pm 0.005)\text{nm}$. Aus den Gitterkonstanten der chemisch geordneten Fe_{0.46}Pt_{0.54}-Schicht ergibt sich eine mittlere Gitterkonstante von $(0.380 \pm 0.002)\text{nm}$. Auch das stimmt mit dem Wert für die Gitterkonstante der getemperten Partikel überein und legt nahe, dass sich durch die thermische Behandlung eine (teilweise) chemisch geordnete Phase eingestellt hat.

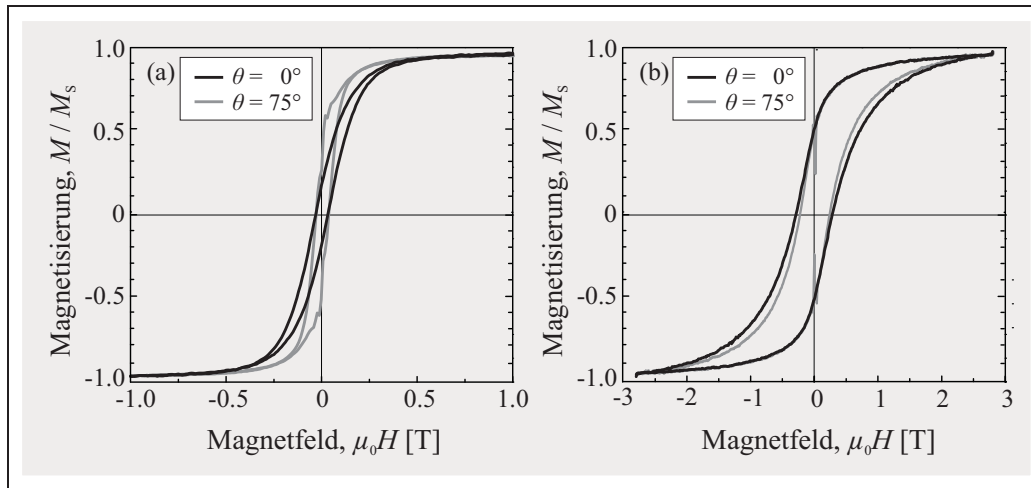


Abbildung 7.9: Magnetisierungsmessungen an der L_3 -Kanten des Eisens der ungetemperten (a) und der getemperten Probe (b).

7.3. Feldabhängige Magnetisierung und magnetische Momente

Für das Ensemble der $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikel wurden sowohl die magnetischen Momente der Fe- und Pt-Atome bestimmt, als auch die feldabhängige Magnetisierung an der L_3 -Kante des Eisens bei verschiedenen Temperaturen und verschiedenen Winkeln des externen Magnetfeldes zur Substratebene vor und nach dem Tempern gemessen [156]. Die elementspezifischen Magnetisierungskurven sind in Abbildung 7.9 gezeigt. Vor dem Tempern beträgt das Koerzitivfeld $(36 \pm 5)\text{mT}$ und durch die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Partikeln ist die schwere Richtung der Magnetisierung senkrecht zur Substratebene ($\theta = 0^\circ$). Nach dem Tempern könnte die Probe selbst im maximalen Feld von 2.8T noch nicht ganz gesättigt sein. Das Koerzitivfeld zeigt eine leichte Richtungsabhängigkeit und beträgt $(292 \pm 8)\text{mT}$ für $\theta = 0^\circ$ und $(228 \pm 8)\text{mT}$ für $\theta = 75^\circ$. Selbst bei 300K, einer Temperatur, bei der die Nanopartikel vor dem Tempern eindeutig superparamagnetisch sind, wurde noch eine deutliche Hysterese der Magnetisierung aufgenommen mit einem Koerzitivfeld von $(35 \pm 5)\text{mT}$. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit Literaturdaten über Ensembles chemisch geordneter Nanopartikel ähnlicher Größe mit einer statistischen Verteilung der leichten Achsen der Magnetisierung. Dabei wurde von einem Koerzitivfeld von 370mT eines Ensembles von nicht versinterten Nanopartikeln aus der Gasphase mit einem Durchmesser von 7nm bei einer Temperatur von 5K berichtet [84]. Bei Raumtemperatur zeigten Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser um 6nm, die ebenfalls in der Gasphase hergestellt wurden und von denen ca. 70% in der $L1_0$ -Phase vorliegen, ein Koerzitivfeld von 38mT [157].

Die Form der Magnetisierungskurve ist auch nahezu unabhängig vom Winkel des äußeren Ma-

gnetfeldes zur Substratebene, was bedeutet, dass die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Partikeln vernachlässigbar gegenüber der Anisotropie in den einzelnen Partikeln geworden ist. Das Verhältnis von Remanenz zu Sättigungsmagnetisierung beträgt 0.5 wie man es im STONER-WOHLFARTH-Modell für nicht miteinander wechselwirkende Partikel mit statistisch räumlich verteilten Achsen erwartet. Daher kann die Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes ebenfalls ausgehend von einem Ensemble nicht-wechselwirkender Partikel analysiert werden. Es gilt:

$$H_c(T) = H_c(0) \left[1 - \left(\frac{k_B T \ln[\tau/\tau_0]}{K_{eff} V} \right)^{1/m} \right] \quad (7.2)$$

mit $m = 3/2$ für räumlich statistisch verteilte leichte Achsen der Magnetisierung [158]. Die experimentellen Daten und der beste Anpassung gemäß Gleichung 7.2 für $V = V_{mean} = 6.3 \text{ nm}^3$ mit den Fitparametern $H_c(0)$ und K_{eff} ist in Abbildung 7.10 dargestellt. Es ergibt sich daraus $\mu_0 H_c(0) \approx 0.36 \text{ T}$ und $K_{eff} \approx 4.7 \times 10^5 \text{ J/m}^3$. Diese Analyse ist allerdings nicht möglich für die Nanopartikel vor dem Tempern, da aufgrund der starken magnetischen Dipol-Dipol-Wechselwirkung die effektive Anisotropie überschätzt wird und die niedrigste Temperatur, bei der die Messungen durchgeführt werden konnten ($T = 15 \text{ K}$) nicht weit unterhalb der Blocking-Temperatur liegt.

Um für diesen Fall ebenfalls die effektive Anisotropie bestimmen zu können, wurden die experimentellen Daten der feldabhängigen Magnetisierung mit Simulationen von M. CERCHEZ, die auf der dynamischen Beschreibung der Magnetisierung durch die LLG-Gleichung beru-

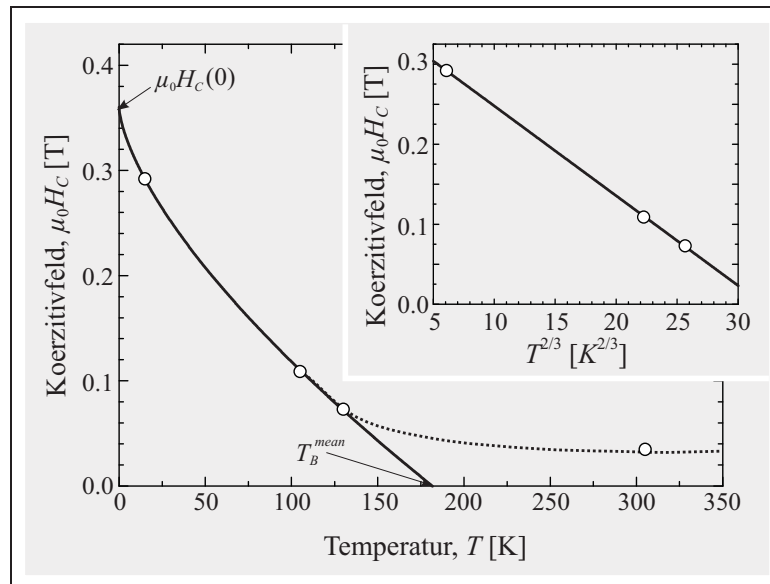


Abbildung 7.10: Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes getemperter Nanopartikel und Fit gemäß Gleichung 7.2 (durchgezogene Linie). Die gepunktete Linie verdeutlicht den Verlauf oberhalb der mittleren Blocking-Temperatur.

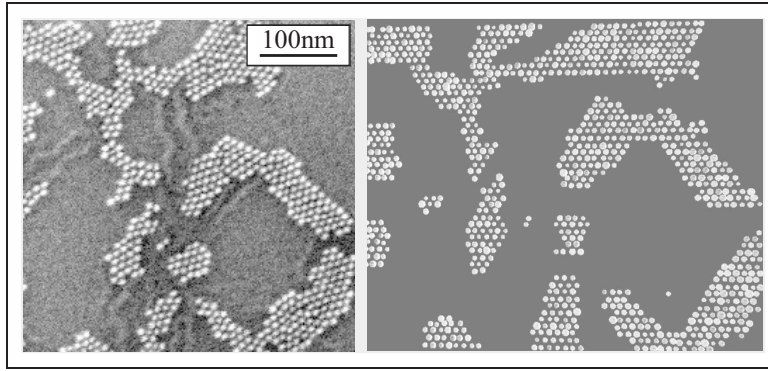


Abbildung 7.11: SEM-Aufnahme (links) und Anordnung der Partikel für die Simulationen der feldabhängigen Magnetisierung (rechts).

hen [159,160], verglichen. Für die Simulationen wurde die experimentell bestimmte Größenverteilung angenommen und eine Sättigungsmagnetisierung von $M_s = 10^6 \text{ A/m}$, was aus den elementspezifischen magnetischen Momenten und den experimentell bestimmten Gitterkonstanten errechnet wurde und in Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturdaten ist [59]. Die leichten Achsen der Magnetisierung wurden statistisch verteilt angenommen und eine Partikelanordnung gewählt, die der tatsächlichen Anordnung möglichst nahe kommt. Während die hexagonale Anordnung der Partikel im Vergleich zu einer ungeordneten Verteilung auf dem Substrat kaum einen Einfluss auf die magnetische Hysterese hat, führt die typische Inselbildung zu einer deutlichen Änderung der Form der Hysterese. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Partikel am Rand der Inseln ein schwächeres Dipol-Dipol-Wechselwirkungsfeld erfahren. In Abbildung 7.11 ist eine SEM-Aufnahme der Probe sowie die für die Simulationen

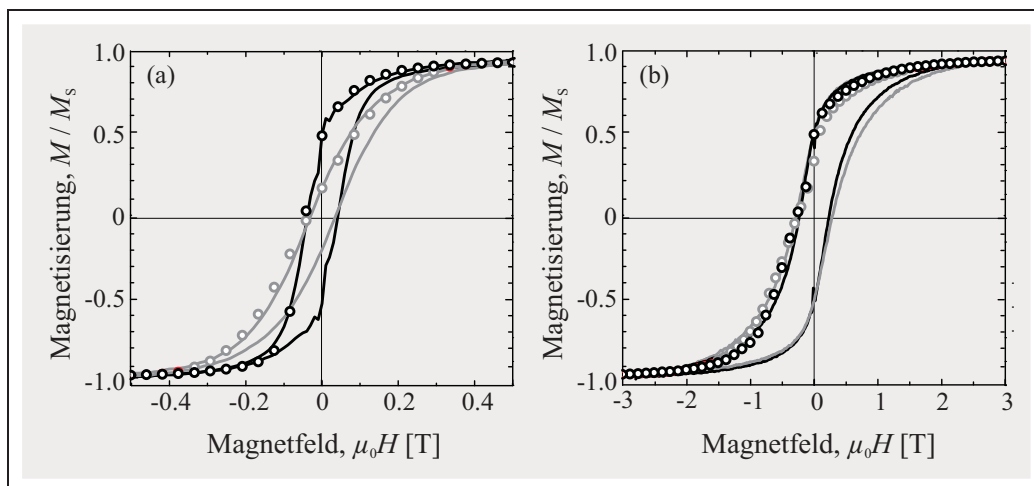


Abbildung 7.12: Experimentelle Daten (Linien) und Simulationen (Kreise) der feldabhängigen Magnetisierung für $\theta = 0$ (grau) und $\theta = 75^\circ$ (schwarz) der FePt-Nanopartikel vor dem Tempern (a) und danach (b).

verwandte Anordnung der Partikel gezeigt. Die simulierten Daten der feldabhängigen Magnetisierung sind in Abbildung 7.12 zusammen mit den experimentellen Daten gezeigt. Dabei wurde für die Partikel vor dem Tempern die beste Übereinstimmung bei einer effektiven Anisotropie von $5.5 \times 10^4 \text{ J/m}^3$ gefunden. Nach dem Tempern wurde diese in den Simulationen erhöht auf $3.85 \times 10^5 \text{ J/m}^3$, wobei ein Anteil von 15% der Partikel noch die niedrigere Anisotropie der fcc-Phase behalten hat, da sonst die Form der experimentellen Hysterese nicht gut durch die Simulationen beschrieben werden konnte. Erhöht man den Anteil der Partikel in der fcc-Phase jedoch weiter, zeigen sich Abweichungen im Remanenzfeld, da für die fcc-Partikel mit ihrer kleineren Anisotropie wiederum die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung nicht mehr vernachlässigbar gegenüber der Anisotropie dieser Partikel ist, was zu einer Winkelabhängigkeit des Verhältnisses von der Remanenz zur Sättigungsmagnetisierung winkelabhängig führt, die experimentell für die getemperte Probe nicht beobachtet wurde. Aus Messungen der XANES und des XMCD an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens und des Platins wurden die effektiven magnetischen Spinnmomente sowie die magnetischen Bahnmomente elementspezifisch bestimmt, die in Tabelle 7.3 zusammengefasst sind. Zur Berechnung der Momente wurden die für das entsprechende Volumenmaterial berechneten Werte für die Anzahl der unbesetzten Endzustände von 3.41 für Fe und 1.71 für Pt (s. Tab. 8.1) verwandt. Das effektive magnetische Spinnmoment der Fe-Atome der Nanopartikel vor dem Tempern ist ungefähr 20% kleiner als das im entsprechenden Volumenmaterial. Eine mögliche Ursache dafür ist die inhomogene Legierung, d.h es bilden bezogen auf die mittlere Zusammensetzung Fe-reiche und Pt-reiche Bereiche innerhalb eines Partikels, was durch die Analyse der EXAFS-Oszillationen in kleineren Nanopartikeln festgestellt wurde (s. Abschnitt 4.5). Das effektive magnetische Spinnmoment der Pt-Atome ist ebenfalls kleiner als im Volumenmaterial wie es in Pt-reicheren Legierungen erwartet wird. Nach dem Tempern sollte dieser Effekt nicht mehr zu sehen sein, wenn sich eine chemische

| | Fe | | Pt | | $\mu_l/\mu_s^{eff} [\%]$ |
|-----------------------|-----------------------|-------------------|-----------------------|-------------------|--------------------------|
| | $\mu_s^{eff} [\mu_B]$ | $\mu_l [\mu_B]$ | $\mu_s^{eff} [\mu_B]$ | $\mu_l [\mu_B]$ | |
| Volumen (ungetempert) | 2.92 ± 0.29 | 0.083 ± 0.012 | 0.47 ± 0.02 | 0.045 ± 0.006 | 3.6 ± 1 |
| ungetempert: | 2.28 ± 0.25 | 0.048 ± 0.010 | 0.41 ± 0.02 | 0.054 ± 0.006 | 3.8 ± 1 |
| getempert: | 2.38 ± 0.26 | 0.204 ± 0.020 | 0.41 ± 0.03 | 0.042 ± 0.006 | 8.9 ± 1 |
| 70% L_{10} [157]: | 2.00 ± 0.25 | 0.194 ± 0.020 | - | - | |

Tabelle 7.3: Elementspezifische magnetische Momente vor und nach dem Tempern. Zum Vergleich sind Werte von chemisch ungeordneten Volumenmaterial sowie einer Probe aus 70% chemisch geordneten Nanopartikeln, die in der Gasphase synthetisiert wurden, angegeben.

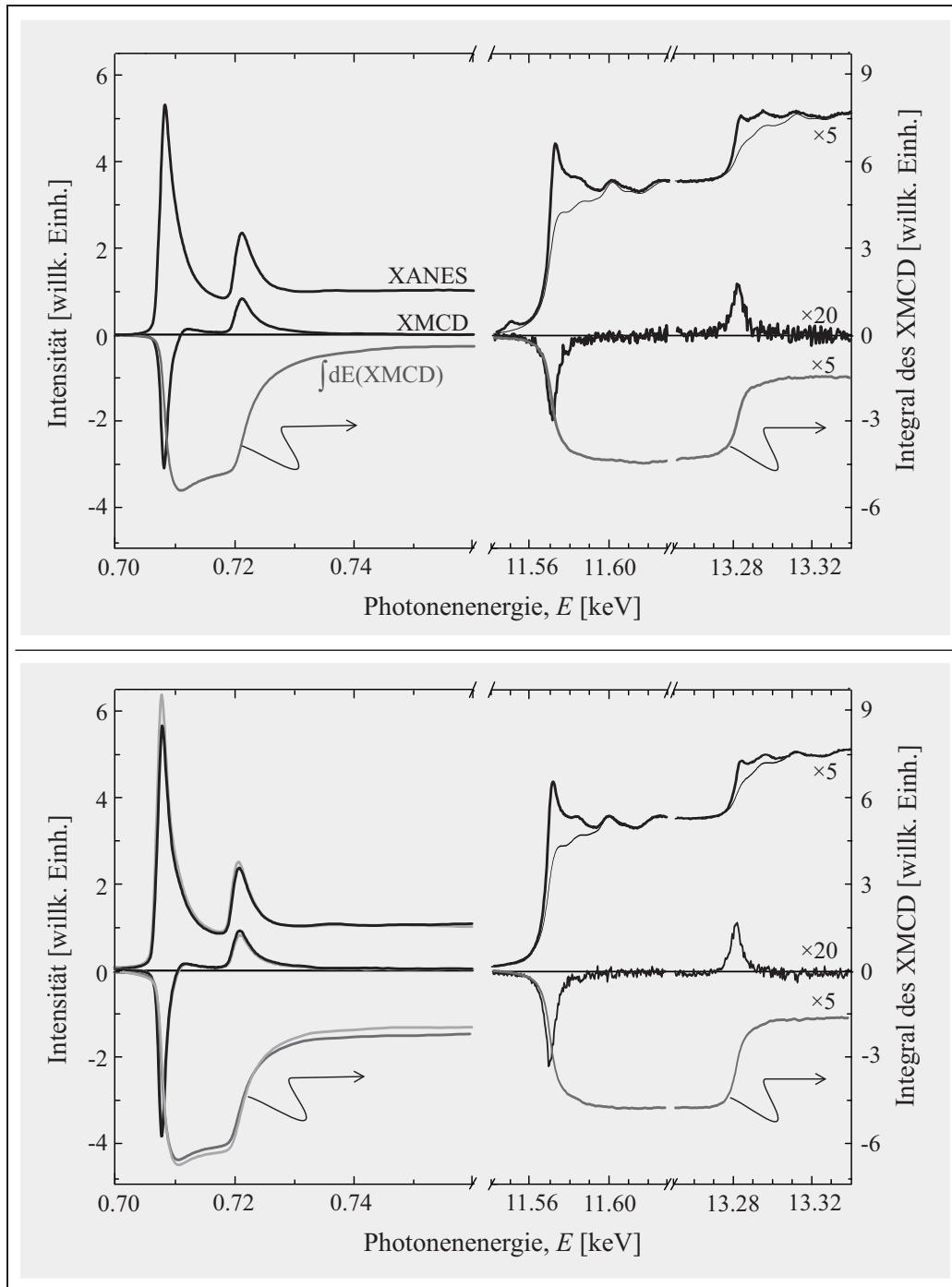


Abbildung 7.13: XANES und XMCD gemessen an den $L_{3,2}$ -Kanten des Eisens und des Platins in $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikeln vor dem Tempern (oben) und danach (unten). Die dunkelgrauen Linien stellen den integrierten XMCD dar, die hellgrauen Linien in der unteren Grafik zeigen die Ergebnisse der Messungen an Gasphasen synthetisierten Nanopartikeln gleicher Größe.

Ordnung über das gesamte Partikel eingestellt hat. Dann ist allerdings die Probe selbst bei dem höchsten Feld, das angelegt werden kann, evtl. nicht ganz gesättigt, was man an den Magnetisierungskurven in Abbildung 7.9 erkennen kann, sodass nur eine geringe Erhöhung des effektiven Spinnmoments der Fe-Atome verzeichnet werden kann und keine Änderung des effektiven Spinnmoments der Pt-Atome. Die magnetische Nicht-Sättigung kann auch der Grund sein, weshalb das gemessene magnetische Bahnmoment der Pt-Atome nach dem Tempern etwas kleiner wird. Die deutlichste Änderung durch die thermische Behandlung wird am magnetischen Bahnmoment des Eisens sichtbar: Es wird ungefähr viermal so groß und erreicht einen Wert von ca. $0.20\mu_B$, was auf die tetragonale Verzerrung der chemisch geordneten $L1_0$ -Phase hinweist. Für Nanopartikel mit einem mittleren Durchmesser von ca. 5.7nm, die in der Gasphase synthetisiert und im Flug getempert wurden, wird ebenfalls ein magnetisches Bahnmoment von ca. $0.19\mu_B$ bestimmt [157]. TEM-Analysen zeigten, dass die Nanopartikel, die in der Gasphase synthetisiert wurde, zu 70% in der $L1_0$ -Phase vorliegen [89]. Auch das magnetische Spinnmoment stimmt im Rahmen des Fehlers überein zwischen den Gasphasen synthetisierten und den nass-chemisch hergestellten Nanopartikeln. Das zeigt, dass die Werte unabhängig von der Präparationsmethode sind.

Das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zu effektiven magnetischen Spinnmoment, μ_l/μ_s^{eff} , das gemäß der Gleichung 5.14 aus den elementspezifischen Momenten berechnet wird, beträgt bei den Nanopartikeln vor dem Tempern ca. 4% und ist damit bereits etwas höher als im entsprechenden Volumenmaterial, was auf den größeren Oberflächenanteil und dem damit verbundenen Symmetriebruch zurückzuführen ist. Nach dem Tempern erreicht das Verhältnis μ_l/μ_s^{eff} einen Wert von 9%, was eine deutlicher Hinweis auf die tetragonale $L1_0$ -Phase ist.

Die magnetische Anisotropie ist nach dem Tempern ebenfalls erhöht und zwar ungefähr um einen Faktor sieben auf $3.85 \times 10^5 \text{J/m}^3$. Dieser Wert ist jedoch noch ca. zehnmal kleiner als die Anisotropie im Volumenmaterial mit $L1_0$ -Kristallsymmetrie. Dies deutet darauf hin, dass der chemische Ordnungsgrad in den Nanopartikeln geringer ist, was das Koerzitivfeld und damit die durch die Anpassung der Simulationen bestimmte Anisotropie signifikant reduzieren kann [152]. Ein weiterer Effekt ist die Reduktion des Koerzitivfeldes aufgrund thermischer Fluktuationen: Während die Simulation keine Temperatureffekte berücksichtigt, fand das Experiment bei endlichen Temperaturen statt. Dieser Effekt ist aber vermutlich geringer, da bei einer Temperatur von $T = 15\text{K}$, bei der die Messungen durchgeführt wurden, thermische Fluktuationen $L1_0$ geordneter Nanopartikel mit einem Durchmesser um 6nm vernachlässigbar sind. Ab-initio Rechnungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) geben auch einen Hinweis darauf, dass die $L1_0$ geordnete Phase nicht immer die energetisch günstigste Phase ist [161]. Berechnungen von M. E. GRUNER der totalen Energie für verschiedene Partikel-Morphologien zeigen zumindest für FePt-Cluster mit Durchmessern von bis zu ca. 2nm, dass es energetisch

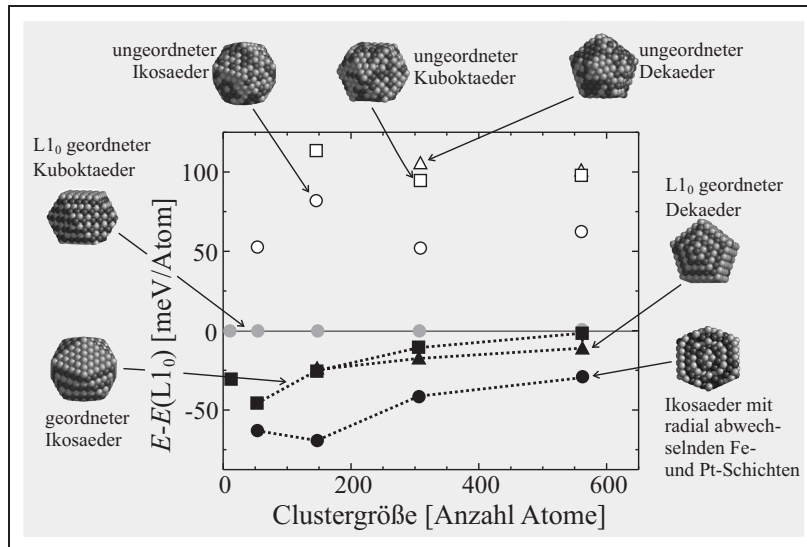


Abbildung 7.14: Mittels DFT berechnete Energie verschiedener Morphologien von FePt-Clustern verschiedener Größen. Modifiziert übernommen aus [161].

günstigere Formen und Ordnungen gibt. Einige Beispiele sind in der Abbildung 7.14 gezeigt. Als Energiereferenz wurde dabei die Energie eines $L1_0$ geordneten Kuboktaeders angenommen. In der Abbildung ist nun die Energiedifferenz zu den Referenzenenergien als Funktion der Clustergröße, gemessen in der Anzahl der Atome, angegeben. Positive Energiedifferenzen zeigen energetisch ungünstigere Morphologien an, negative Energiedifferenzen weisen auf energetisch bevorzugte Morphologien hin. Zum einen ist erkennbar, dass erwartungsgemäß alle chemisch ungeordneten Partikel-Strukturen in verschiedenen Formen ungünstig sind. Die bis zur größten berechneten Clustergröße bevorzugte Struktur ist jedoch nicht die des $L1_0$ geordneten Kuboktaeders sondern die eines Ikosaeders, der aus schalenweise sich abwechselnden Fe- und Pt-Schichten besteht. Sollte eine solche Struktur auch in Ensembles aus größeren Nanopartikeln auftreten, so reduzierte das die über alle Partikel gemittelte Anisotropie, da es in dieser Morphologie keine kristallografisch ausgezeichnete Richtung gibt und damit auch die über das Partikel gemittelte effektive magnetische Anisotropie klein ist.

8. Zusammenfassung

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Untersuchung der statischen und dynamischen magnetischen Eigenschaften nass-chemisch hergestellter $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel, insbesondere der Einfluss des Fe-Gehalts, der Größe und der Kristallstruktur auf die elementspezifischen Momente, die Koerzitivfelder und die magnetische Anisotropie. Des Weiteren wurde das Dämpfungsverhalten für verschiedene Zusammensetzungen analysiert und zur Einordnung der Zahlenwerte aller dieser Größen die entsprechenden Eigenschaften an epitaktischen $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten bestimmt. Diese haben eine Dicke von 50nm und gelten damit als Volumenmaterial, da die Oberfläche bezogen auf das gesamte Volumen vernachlässigbar ist.

Die strukturellen und magnetischen Eigenschaften dieser $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind in der Tabelle 8.1 zusammengefasst. Mit steigendem Fe-Gehalt nimmt dabei die Gitterkonstante ebenso wie das effektive magnetische Spinmoment ab. Die effektive Magnetisierung, die Austausch-Steifigkeit und der Betrag der kubischen Anisotropie nehmen zu. Dabei durchläuft die magnetische Anisotropie einen Vorzeichenwechsel, d.h. die leichte Richtung ändert sich von den $\langle 111 \rangle$ -Richtungen für Pt-reiche $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Legierungen in die $\langle 100 \rangle$ -Richtungen für Fe-reiche Legierungen. Die Austauschlänge, die aus der Anisotropie und der Austausch-Steifigkeit berechnet werden kann, liegt bei allen Zusammensetzungen bei ca. 40-50nm. Für die chemisch geordnete $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht kann aufgrund ihrer großen senkrechten Anisotropie die FMR-Bedingung erst bei sehr hohen Magnetfeldern und Frequenzen erfüllt werden, die nicht zur Verfügung standen. Da selbst bei einer Frequenz von 79GHz keine FMR-Absorption messbar war (vgl. Abb. 9.1), kann die Anisotropie nur abgeschätzt werden: Sie liegt oberhalb von 10^6J/m^3 .

Im Folgenden sollen nun noch einmal die wesentlichen Ergebnisse aus den Untersuchungen der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel zusammengefasst und die in der Einleitung aufgeworfenen Fragen beantwortet werden.

Gitteraufweitung in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln Die Gitterkonstante in FePt-Nanopartikeln mit einem Durchmesser um 6nm stimmt gut mit den Literaturdaten und den Referenzdaten, die im Rahmen dieser Arbeit an 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten gemessen wurden, überein.

Kleinere Nanopartikel mit einem Durchmesser um 4.4nm hingegen zeigen eine um ca. 1% vergrößerte Gitterkonstante, die mit XRD und ED im TEM gemessen wurde und durch die Analyse der EXAFS-Oszillationen auch für oxidfreie Nanopartikel bestätigt wurde. Das heißt, die erweiterte Gitterkonstante in den Nanopartikeln ist eine Eigenschaft der Partikel und wird nicht (allein) durch die Bildung von Fe-Oxiden an der Oberfläche verursacht.

Inhomogene Legierungsbildung in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln Aus der Analyse der EXAFS-Oszillationen kann auch auf die chemische Nahordnung geschlossen werden. Dabei wurde für nass-chemisch synthetisierte Nanopartikel gefunden, dass die Fe-Atome in einer Fe-reichen Umgebung und die Pt-Atome in einer Pt-reichen Umgebung vorliegen.

Abhängigkeit magnetischer Momente von Größe und chemischer Nahordnung Das effektive magnetische Spinmoment μ_s^{eff} des Eisens in oxidfreien Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm ist verglichen mit den Werten des Volumenmaterials um ca. 20–30% reduziert. Eine mögliche Erklärung ist die inhomogene Legierungsbildung in den Nanopartikeln. Das heißt, die Fe-Atome liegen in Fe-reicher Umgebung vor, was auch im Volumenmaterial zu reduzierten Momenten der Fe-Atome führt. Eine weitere Größenabhängigkeit der effektiven Spinmomente wurde an den Momenten der Fe-Atome untersucht und gefunden: Mit kleiner werdender Partikelgröße nimmt μ_s^{eff} weiter ab, wenn auch nur leicht. Eine Reduktion des gemessenen Spinmoments aufgrund Verkippungen der Spins an der Oberfläche, dem sog. *spin canting* erscheint unwahrscheinlich, da in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten Austauschlängen um die

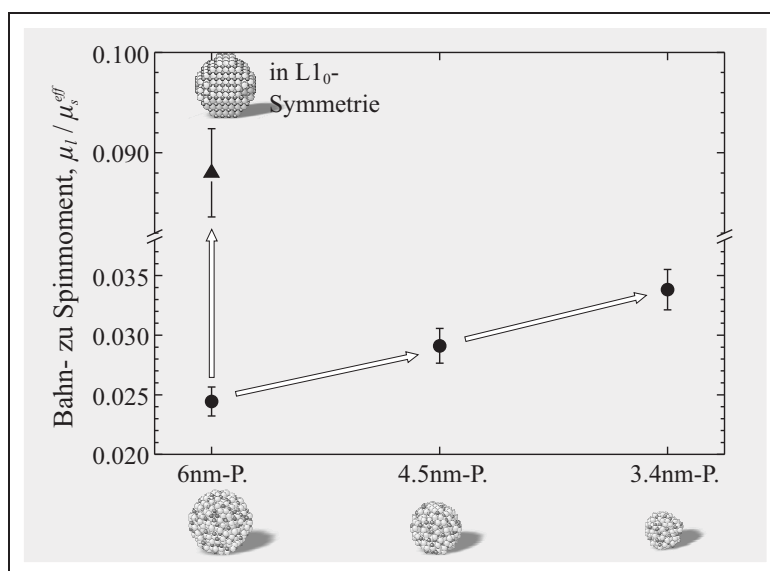


Abbildung 8.1: Abhängigkeit des Verhältnisses von magnetischem Bahn- zum Spinmoment der Fe-Atome von Größe und Kristallstruktur in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln mit einem Fe-Gehalt um 50at%.

40–50nm im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden und somit selbst die größten Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm noch weit unterhalb dieses Wertes liegen und eine Verkipfung der Spins über eine derart kurze Distanz somit energetisch ungünstig erscheint.

Die geringe Abnahme von μ_s^{eff} mit kleiner werdendem Partikeldurchmesser kann auch auf einen negativen Beitrag des magnetischen Dipolterms zurückzuführen sein. Dieses berücksichtigt Asphärizitäten in der Spindichte-Verteilung, die insbesondere an der Oberfläche auftreten, die mit kleiner werdender Partikelgröße an Einfluss gewinnt. Eine weitere Erklärungsmöglichkeit ist eine andere Zahl unbesetzter Endzustände, die für die Berechnung der Absolutwerte der magnetischen Momente aus den experimentellen Daten benötigt wird. Für diese wurden in allen Fällen Volumenwerte angenommen. Die Reduktion des effektiven Spinmoments beim Übergang vom Volumen zu den Nanopartikeln ist allerdings zu stark um damit erklärt werden zu können. Eine solch große Änderung in der Zahl der unbesetzten Endzustände hätte sich in der Intensität der *white line*-Absorption widerspiegelt, was nicht beobachtet wurde.

Das Verhältnis von magnetischem Bahnmoment zu effektiven Spinmoment μ_l/μ_s^{eff} nimmt mit abnehmender Partikelgröße zu: Während es bei den $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 6.3nm ca. 2.1% beträgt, sind es bei den $\text{Fe}_{0.48}\text{Pt}_{0.52}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 3.4nm bereits 3.4%. Dieses Verhalten wird auch qualitativ erwartet, da der Oberflächenanteil einen Symmetriebruch der kubischen Kristallstruktur bedeutet und dessen Anteil mit abnehmendem Durchmesser der Partikel größer wird.

Einfluss der L_1 -Ordnung auf den Magnetismus Wird die Kristallsymmetrie in den Partikeln reduziert, steigt das Verhältnis μ_l/μ_s^{eff} der Fe-Atome auf ca. 9% und ist damit genauso groß sein wie das der Pt-Atome. Experimentell wurde diese Symmetriereduktion durch Tempern der $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikel erreicht, wobei die chemisch ungeordnete kubische Struktur mit $A1$ -Symmetrie in die tetragonal verzerrte, chemisch geordnete Struktur mit L_1 -Symmetrie übergeht. Neben der Zunahme des Verhältnisses μ_l/μ_s^{eff} der Fe-Atome wurde eine Erhöhung des Koerzitivfeldes bei $T = 15\text{K}$ und senkrecht zur Substratebene angelegtem Magnetfeld von $(36 \pm 5)\text{mT}$ auf $(292 \pm 8)\text{mT}$ verzeichnet. Auf der Landau-Lifschitz-Gilbert-Gleichung basierenden Simulationen der magnetischen Hysterese stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, wenn man für die chemisch ungeordneten Nanopartikel eine effektive Anisotropie von $K_{eff} = 5.5 \times 10^4 \text{J/m}^3$ annimmt und für die getemperten Nanopartikel einen Anteil von 15% dieser ungeordneten Partikel und einen 85%-igen Anteil an Partikeln mit einer höheren Anisotropie von $3.85 \times 10^5 \text{J/m}^3$. Auch die Auswertung der Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes unterhalb der Blocking-Temperatur liefert einen extrapolierten Wert von $4.7 \times 10^5 \text{J/m}^3$ bei $T = 0$ in guter Übereinstimmung zum Wert, der aus den Simulationen bestimmt wurde. Dieser Wert der Anisotropie ist ungefähr um einen Faktor 10 kleiner als die Anisotropie in chemisch geord-

netem FePt-Volumenmaterial, was darauf hindeutet, dass die Partikel nach dem Tempern einen geringeren chemischen Ordnungsgrad aufweisen.

Temperaturabhängigkeit der effektiven Anisotropie Die Temperaturabhängigkeit der effektiven Anisotropie wurde an $\text{Fe}_{0.70}\text{Pt}_{0.30}$ -Nanopartikeln mit einem mittleren Durchmesser von 2.5nm mittels der FMR untersucht. Die (oxidierten) Nanopartikel haben bei $T = 23\text{K}$ eine effektive Anisotropie von $8.4 \times 10^5 \text{J/m}^3$, die bei Raumtemperatur nur noch ein Zehntel dieses Wertes beträgt und noch vor Erreichen der CURIE-Temperatur verschwindet. Der Wert bei tiefen Temperaturen wurde durch Simulation einer ZFC-Magnetisierungskurve verifiziert, der Verlauf der Temperaturabhängigkeit qualitativ durch Simulationen, die in der Literatur zu finden sind.

Magnetisierungsdynamik Ebenfalls nur qualitativ vergleichbar ist die Abhängigkeit der Dämpfung der Magnetfeld induzierten Präzession der Magnetisierung in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln vom Fe-Gehalt mit den Werten der Dämpfung in den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten. Letztere weisen eine stärkere GILBERT-Dämpfung mit steigendem Pt-Anteil auf. Dabei ändert sich der Wert des Dämpfungsparameters von $\eta = 0.055 \pm 0.010$ für $\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$ auf $\eta = 0.11 \pm 0.020$ für $\text{Fe}_{0.27}\text{Pt}_{0.73}$. Die transversale Relaxationszeit, die durch Magnonen-Streuprozesse bestimmt wird, liegt um $t_2 \approx 10^{-9}\text{s}$ und zeigt eine ebensolche Kompositionsabhängigkeit. In der $\text{Fe}_{0.67}\text{Pt}_{0.33}$ -Schicht ist das Auftreten solcher Streuprozesse bereits nicht mehr an der FMR-Halbwertsbreite erkennbar. Für die Nanopartikel verschiedener Zusammensetzungen nimmt diese Halbwertsbreite ebenfalls mit steigendem Pt-Anteil zu, was auf eine stärkere Dämpfung hinweist. Obwohl die Nanopartikel mit ihren mittleren Durchmessern von 2.5nm bis 3.6nm zu klein für das Auftreten von Magnonen-Streuprozessen sein dürften, zeigt die Frequenzabhängigkeit der FMR-Halbwertsbreite ein dem entsprechendes Verhalten. Ein GILBERT-Dämpfungsterm konnte so nicht bestimmt werden, da die Ursache für die experimentell gefundene nicht-lineare Frequenzabhängigkeit der Dämpfung nicht gefunden werden konnte.

| Fe-Gehalt, x [at%] | 27 ± 2 | 36 ± 2 | 46 ± 2 | 46 ± 2 |
|--|--------------------|--------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| Struktur | fcc | fcc | fcc | fct, $c/a = 0.966$ |
| Gitterkonstante, a [nm] | 0.3906 ± 0.002 | 0.3887 ± 0.002 | 0.3865 ± 0.002 | 0.387 ± 0.002 |
| d-Löcher, n_h Fe, Pt | 3.4135, 1.6741 | 3.4115, 1.6899 | 3.4111, 1.7086 | |
| M_{eff} [10^6 A/m] | 0.35 ± 0.02 | 0.59 ± 0.02 | 0.80 ± 0.02 | |
| A [10^{-11} J/m] | 0.62 ± 0.60 | 1.14 ± 0.70 | 1.19 ± 0.40 | 1.0 ± 0.1 aus [127] |
| A [10^{-11} J/m] (theor.) | 0.578 | 0.86 | 1.11 | |
| K_4 [kJ/m ³] | -2.8 ± 1.0 | -3.7 ± 1.0 | -4.6 ± 1.0 | $K_2 > 10^6$ J/m ³ |
| Dämpfung, η | 0.11 ± 0.02 | | 0.07 ± 0.01 | |
| $\mu_S^{eff}(Fe)$ [μ_B], aus [116] | 2.97 ± 0.15 | 2.93 ± 0.15 | 2.97 ± 0.15 | |
| $\mu_S(Fe)$ [μ_B] (theor.) | 3.0448 | 2.9792 | 2.9115 | |
| $\mu_I(Fe)$ [μ_B] (theor.) | 0.0645 | 0.06928 | 0.07292 | |
| $\mu_S^{eff}(Pt)$ [μ_B] | | | 0.47 ± 0.02 ¹ | 0.48 ± 0.02 |
| $\mu_S(Pt)$ [μ_B] (theor.) | 0.2207 | 0.2310 | 0.2321 | |
| $\mu_I^{eff}(Pt)$ [μ_B] | | | 0.045 ± 0.005 ¹ | 0.061 ± 0.005 |
| $\mu_I(Pt)$ [μ_B] (theor.) | 0.04151 | 0.04547 | 0.04716 | |
| Fe-Gehalt [at%] | 58 ± 2 | 67 ± 2 | 72 ± 5 | 77 ± 5 |
| Struktur | fcc | fcc | fcc | bcc |
| Gitterkonstante [nm] | 0.3835 ± 0.002 | 0.3812 ± 0.002 | 0.3770 ± 0.002 | 0.3707 ± 0.002 |
| d-Löcher Fe, Pt | 3.4137, 1.7363 | 3.4170, 1.7563 | 3.4175, 1.7818 | 3.4226, 1.7677 |
| M_{eff} [10^6 A/m] | 1.06 ± 0.02 | 1.08 ± 0.02 | | |
| A [10^{-11} J/m] | 1.03 ± 0.40 | 1.50 ± 0.30 | | |
| A [10^{-11} J/m] (theor.) | 1.61 | 1.75 | 1.76 | |
| K_4 [J/m ³] | 1.6 ± 0.5 | 7.02 ± 0.8 | 29 ± 3 | 20 ± 2 |
| Dämpfung, η | | 0.055 ± 0.010 | | |
| $\mu_S^{eff}(Fe)$ [μ_B], aus [116] | 2.49 ± 0.12 | 2.19 ± 0.11 | | |
| $\mu_S(Fe)$ [μ_B] (theor.) | 2.8178 | 2.7566 | 2.6997 | 2.7734 |
| $\mu_I(Fe)$ [μ_B] (theor.) | 0.07720 | 0.07954 | 0.07736 | 0.06834 |
| $\mu_S^{eff}(Pt)$ [μ_B] | | | | |
| $\mu_S(Pt)$ [μ_B] (theor.) | 0.2275 | 0.2237 | 0.2282 | 0.2846 |
| $\mu_I^{eff}(Pt)$ [μ_B] | | | | |
| $\mu_I(Pt)$ [μ_B] (theor.) | 0.04804 | 0.04879 | 0.04721 | 0.07078 |

Tabelle 8.1: Eigenschaften der Fe_xPt_{1-x} -Schichten¹ Messungen durchgeführt an polykristallinem Volumenmaterial

9. Ausblick

Bahnmoment in Nanopartikeln: Separation von Oberflächen- und Volumenanteil Das stark erhöhte magnetische Bahnmoment, das in den FePt-Nanopartikeln in der (teilweise) chemisch geordneten Phase gefunden wurde sollte weiter untersucht werden und dabei Oberflächen- von Volumenanteil getrennt werden. Es wurde bereits ein Antrag auf Messzeit am BESSY II gestellt, um mit Au abgedeckte FePt-Nanopartikel mit A1- oder L1₀-Kristallsymmetrie zu untersuchen. Die Wahl fiel auf Au, da es wie Ag nicht mit FePt mischbar ist und keine Röntgenabsorption in der Nähe der Fe L_{3,2}-Kanten des Eisens aufweist. Ist die Oberfläche für das stark erhöhte Bahnmoment verantwortlich, so sollte es allein wegen der Au-Abdeckung verändert sein. Durch die Abdeckung ist es auch möglich, kleinere Nanopartikel durch Tempern in die L1₀-Phase zu überführen, ohne dass Agglomeration auftritt, sodass durch eine größenabhängige Analyse Oberflächen- und Volumenanteil separiert werden können.

Inhomogene Legierungsbildung: Anreicherung von Fe- oder Pt an der Oberfläche?

Bei der inhomogenen Legierungsbildung in den Fe_{0,56}Pt_{0,44}-Nanopartikeln, die anhand von Analysen der EXAFS-Oszillationen gefunden wurden, stellt sich die Frage, wie Fe- und Pt-Atome in den Partikeln verteilt sind. So wurde bei Fe_{0,20}Pt_{0,80}-Schichten eine temperaturabhängige Segregation festgestellt, die dazu führte, dass Pt-Atome hauptsächlich an der (111)-Oberfläche zu finden sind [162]. Die Auswertung zahlreicher hochauflösender TEM-Aufnahmen von FePt-Nanopartikeln, die in der Gasphase hergestellt waren und eine ikosaedrische Form besitzen, zeigt ebenfalls eine lagenweise Relaxation der erhöhten Gitterkonstante der Oberfläche zur Partikelmitte [90], was ebenfalls mit einer Pt-Anreicherung an der Oberfläche erklärt werden kann. Röntgenabsorptionsspektren an den L_{3,2}-Kanten des Eisens zeigen auch eine weniger starke Oxidation als bei nass-chemisch synthetisierten Nanopartikeln gleicher Größe, was diese Vermutung unterstützt. Gleichzeitig bedeutet die stärkere Oxidation der nass-chemisch hergestellten Partikel, dass diese weniger Pt an der Oberfläche haben. Eine Fe-Anreicherung an der Oberfläche kann ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Eine Möglichkeit zu entscheiden, ob Fe oder Pt bevorzugt an der Oberfläche ist, ist die Rastertunnelmikroskopie (*scanning tunneling microscopy*, STM). Anhand der jeweiligen Anzahl der Fe- und Pt-Atome und Vergleich mit der mittleren Zusammensetzung des Partikels könnte so eine Anreicherung eines Elements an der

Oberfläche nachgewiesen werden. Ein Problem hierbei ist natürlich die sphärische Gestalt, die verhindert, dass die gesamte Oberfläche abgetastet werden kann. Eine weitere Möglichkeit ist, den sog. *Z-Kontrast* in hochauflösenden TEM-Bildern auszunutzen. Dafür muss zuerst die Partikelform 3-dimensional vermessen werden. Anschließend kann der Kontrast der Atomsäulen, den man im TEM-Bild sieht mit dem errechneten Kontrast für eine statistische Verteilung von Fe- und Pt-Atomen verglichen werden, wobei die Simulationen für ein Partikel mit derselben 3-dimensionalen Gestalt, d.h. derselben Anzahl von Atomen in einer Säule, durchgeführt werden müssen. Bei einer Pt-reichen Oberfläche im realen Partikel sollte dann der Kontrast an den Rändern stärker sein als in der Simulation.

Überprüfung des Zusammenhangs zwischen g-Faktor und den magnetischen Mo-

menten Mit in situ durchgeführten FMR-Messungen an oxidfreien $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln und der Bestimmung des g -Faktors kann der Zusammenhang $g = 2 + 2(\mu_I/\mu_S)$, der für kleine orbitale Beiträge gilt, überprüft werden. Ebenfalls wäre es dann möglich, die oxidfreien Nanopartikel mit einer Schicht zu bedampfen, die die Partikel vor Oxidation schützt, sodass weitere Analysen ex situ durchgeführt werden können. Wie in dieser Arbeit diskutiert, gibt es dann allerdings immer noch zwei Schwierigkeiten beim Vergleich des g -Faktors aus der FMR mit dem aus den magnetischen Momenten bestimmten g -Faktor: Zum einen gilt der einfache Zusammenhang gemäß Gleichung (5.13) nur für Systeme mit schwacher Spin-Bahn-Wechselwirkung, zum anderen ist das durch XMCD-Analysen bestimmte magnetische Spinmoment ein effektives magnetisches Spinmoment und enthält noch den magnetischen Dipolterm, der das gemessene Moment je nach untersuchtem System erhöhen oder auch reduzieren kann.

Durch eine Intensitätskalibrierung der FMR ist es auch möglich –bei bekannter Partikelzahl und -größe sowie bekannter Struktur und Gitterkonstanten– die magnetischen Spin- und Bahnmomente getrennt voneinander zu bestimmen, da aus dem g -Faktor das Verhältnis von Bahn- zu Spinmoment bestimmt werden kann und aus der Intensität des FMR-Signals, d.h. aus der Stärke der Mikrowellenabsorption, die Summe von magnetischem Spin- und Bahnmoment.

Hochfrequenz-FMR Zur genaueren Bestimmung der Dämpfungsparameter und des g -Faktors in den 50nm dicken $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten werden die Resonanzpositionen und FMR-Linienbreiten bei Frequenzen bis 79GHz am Physikalischen Institut der Tschechischen Akademie der Wissenschaften in Prag durchgeführt. Aufgrund der großen magnetischen Anisotropie in der chemisch geordneten FePt-Schicht waren allerdings erwartungsgemäß selbst diese Frequenzen nicht ausreichend um eine Resonanz zu messen. Aus diesem Grunde sind noch Messungen bei ca. 200GHz und ca. 400GHz an der Universität Budapest/Ungarn geplant [163]. Dort stehen Magnetfelder mit einer Stärke bis zu 10T bereit, sodass es möglich sein sollte, eine Resonanz

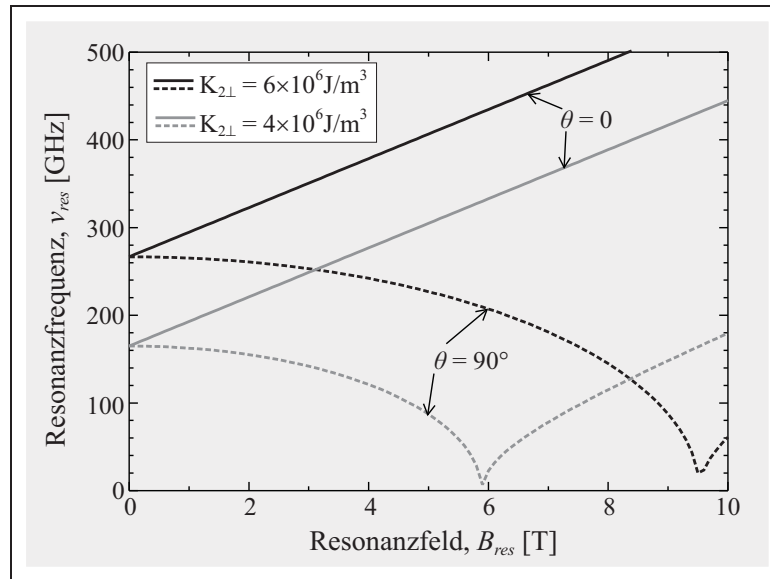


Abbildung 9.1: Simulierte FMR-Dispersionen für $\theta = 0$ und $\theta = 90^\circ$ der chemisch geordnete FePt-Schicht für zwei verschiedene Anisotropiewerte im Bereich des Literaturwertes.

zu beobachten. Die FMR-Dispersion, aus der man ablesen kann, bei welchen Magnetfeldern bei einer festen Frequenz (oder bei welchen Frequenzen bei konstantem Magnetfeld) Resonanzen zu erwarten sind, ist in der Abbildung 9.1 gezeigt. Als Magnetisierung wurde dabei $M = 1.1 \times 10^6 \text{ A/m}$ angenommen, der g-Faktor wurde gleich 2 gesetzt. Anhand dieser Abbildung wird auch deutlich, dass bei den bislang verwandten Frequenzen bis 79 GHz und Magnetfeldern bis ca. 3 T keine Resonanz beobachtet werden konnte.

A. Kalibrierungen und Referenzmessungen

A.1. FMR-Kalibrierungsmessungen

Detektierempfindlichkeit

Die unterste Grenze der Detektierempfindlichkeit bei Messungen der Ferromagnetischen Resonanz liegt üblicherweise bei $10^{12} - 10^{14}$ Spins. Für die Bestimmung dieser Grenze des in dieser Arbeit hauptsächlich verwendeten kommerziellen Spektrometers mit dem Zylinderresonator 119HS/0112 der Firma Bruker, wurde eine Referenzmessung an Bisdephenylen-Phenylallyl (BDPA) in Polystyrol durchgeführt, das eine bekannte Spindichte von 10^{16} Spins/(30mg) hat.

Die Messung wurde bei einer Güte $Q = 5000$ an 6mg BDPA mit folgenden Parametern durchgeführt: Mikrowellenleistung $P_{rf} = 5.041$ mW, Modulationsamplitude $\mu_0 H_{mod} = 10^{-4}$ T, Messzeit bei konstantem Feld (*Conversion Time*) $CT = 40.96$ ms, Verstärkung $G = 10^3$. Allgemein gilt für das Verhältnis der Anzahl N von Spins zweier Proben A und B [40]:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{g_B^2 \Delta B_{1/2,A}^2}{g_A^2 \Delta B_{1/2,B}^2} \frac{A_{mod,B}}{A_{mod,A}} \frac{R_A}{R_B}, \quad (\text{A.1})$$

wobei R das Signal/Rausch-Verhältnis ist. Statt R können auch die Amplituden S_{max} der Signale verglichen werden. Aus dem aufgenommenen Spektrum, das in Abbildung A.1 gezeigt ist, ergibt sich $g \approx 2.00$, $\Delta B_{1/2} \approx 9.8 \times 10^{-4}$ T und S_{max} . Das kleinste detektierbare Signal soll $S_{max} = 2$ haben, das heißt, die Amplitude sollte mindestens zweimal größer sein als das Hintergrundrauschen. Für ein Signal mit gleicher Linienbreite und gleichem g -Faktor erhält man so die minimale Anzahl mit gleicher Modulationsamplitude detektierbarer Spins der Paramagnetischen Elektronenresonanz: $N_{min}^{ESR} \approx 4 \times 10^{13}$. Bei ferromagnetischen Materialien, die im Allgemeinen eine größere Linienbreite haben, erhöht sich diese Anzahl. Die Spektren der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel haben eine Linienbreite um 0.1 T und werden üblicherweise mit einer Modulationsamplitude von $A_{mod} = 10^{-3}$ T aufgenommen. Die minimale Anzahl detektierbarer Spins liegt dann bei ca. 8.3×10^{16} . Die Empfindlichkeit kann noch weiter erhöht werden durch eine höhere Mikrowellenleistung ($S_{max} \propto \sqrt{P_{rf}}$), eine längere Messzeit pro Datenpunkt

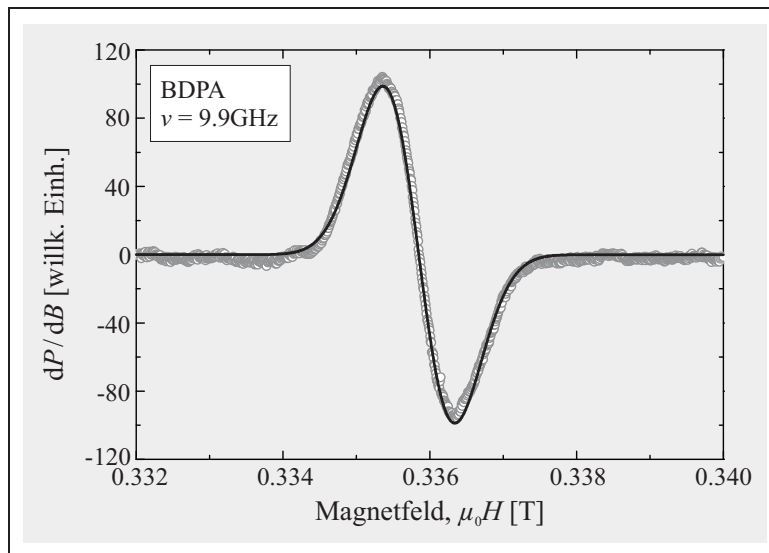


Abbildung A.1: Referenzmessung an BDPA bei Raumtemperatur zur Bestimmung der minimalen Detektierempfindlichkeit. Die experimentellen Daten (graue Kreise) wurden mit der Ableitung einer LORENTZ-Funktion gefittet (schwarze Linie).

($S_{max} \propto CT$) und/oder die Mittelung über mehrere Spektren.

Diese Ergebnisse setzen eine gleiche Güte des Resonators voraus, die bei der Referenzmessung bei $Q = 5000$ lag. Das Signal/Rausch-Verhältnis ist direkt proportional zur Güte des Resonators und muss entsprechend berücksichtigt werden.

Signalstärke als Funktion der Probenposition

Die in der Abbildung 3.2 skizzierte Feldverteilung in einem zylindrischen Hohlraumresonator deutet bereits an, dass das FMR-Signal auch von der Position der Probe im Resonator abhängt. Mit einer Testprobe aus α, α' -Diphenyl- β -Picryl-Hydrazil (DPPH), deren räumliche Ausdehnung kleiner als $(0.5\text{mm})^3$ ist, wurde deshalb die Signalintensität als Funktion der Probenposition entlang der Symmetrieachse der Zylinderresonatoren für Messungen im X- und K-Band aufgenommen. Diese ist in Abbildung A.2 als Funktion der relativen Probenposition entlang der Symmetrieachse des jeweiligen Resonators dargestellt. Die relative Probenposition erhält man durch Division der absoluten Position in mm durch die halbe Resonatorhöhe, die 34.5mm für den X-Band-Resonator und 11mm für den K-Band-Resonator beträgt. Die Position „0“ kennzeichnet die Resonatormitte, wo das Signal auch erwartungsgemäß maximal ist. Nähert man sich dem Boden bzw. dem Deckel des Resonators, wird die Intensität immer schwächer und schließlich Null. Dabei folgt sie in ihrem Definitionsbereich einer Cosinus-Funktion (durchgezogene Linie).

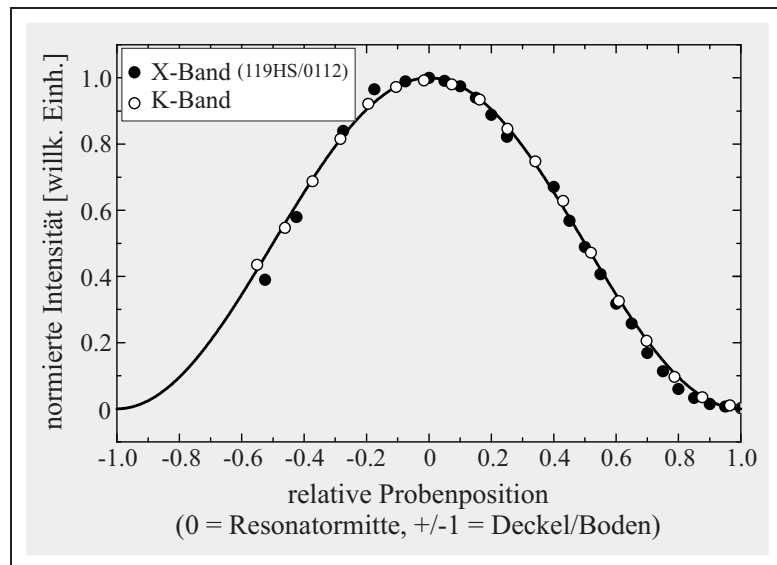


Abbildung A.2: FMR-Intensität als Funktion der relativen Probenposition für zwei verschiedene Zylinderresonatoren (X-Band und K-Band). Die Messpunkte folgen in diesem Bereich einer Cosinus-Funktion (schwarze Linie).

Frequenzkalibrierung X- und K-Band-Brücke

Um die angezeigte Frequenz ν_{soll} zu überprüfen, wurde ein externer Frequenzzähler angeschlossen und die „richtige“ Frequenz ν_{ist} abgelesen. Für die X-Band-Brücke (Bruker, ER 041 XG) stimmen diese gut überein (Abb. A.3, links). Bei der K-Band-Brücke (Bruker, ER 067 KG) zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen (Abb. A.3, rechts).

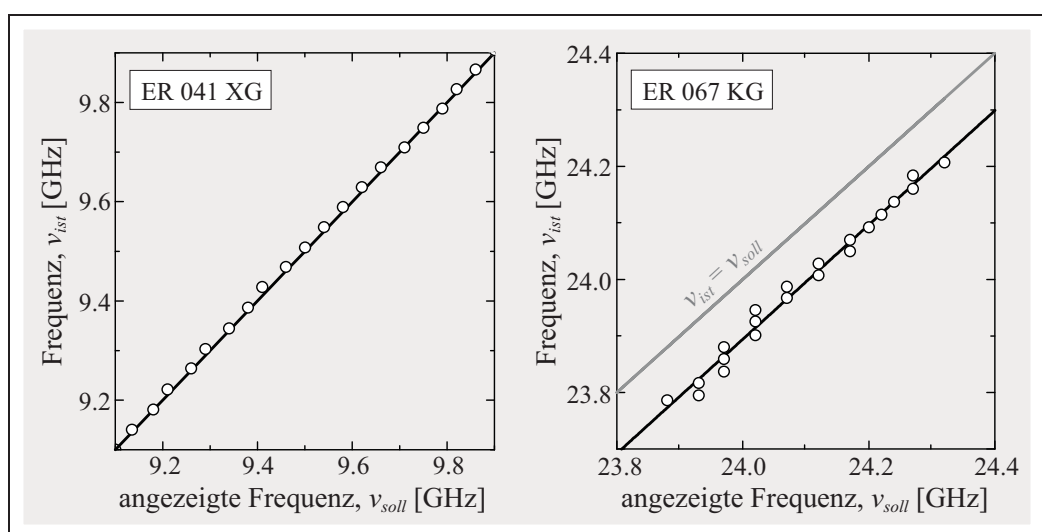


Abbildung A.3: Mikrowellenfrequenz als Funktion der angezeigten Frequenz für die verwandte X-Band-Brücke (links) und K-Band-Brücke (rechts).

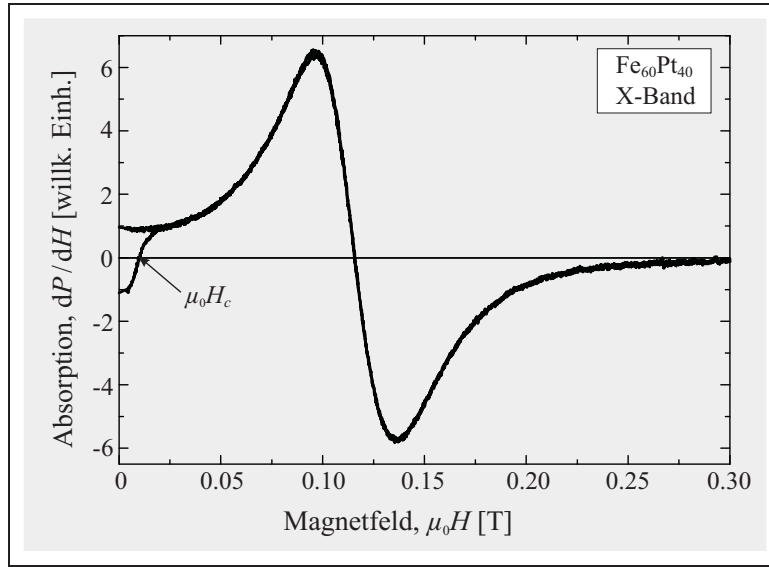


Abbildung A.4: Zwei FMR-Spektren einer $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ -Schicht, die bei $\phi = 0$ magnetisch gesättigt wurde. Nach Drehen um 180° markiert der Nulldurchgang des gemessenen Signals das Koerzitivfeld.

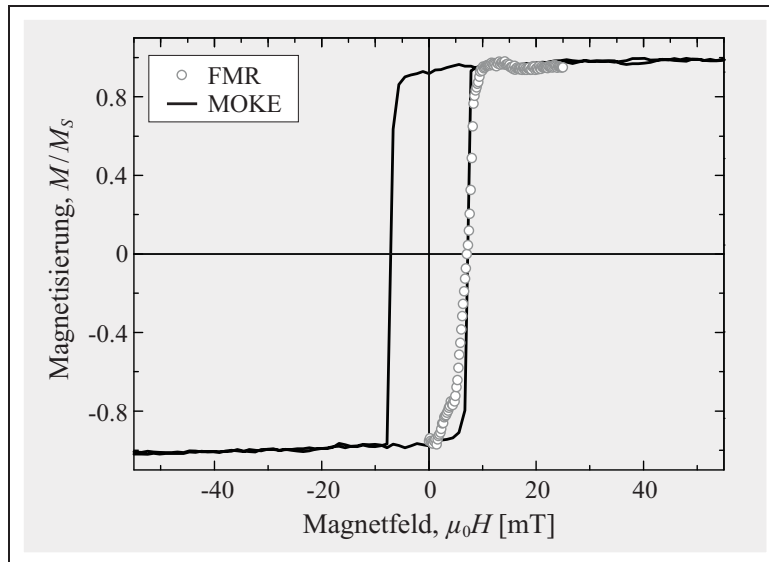


Abbildung A.5: Feldabhängige Magnetisierung der $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ -Schicht bei Raumtemperatur mittels FMR (graue Kreise) und MOKE (durchgezogenen Linie) aufgenommen.

Die Messpunkte liegen auf einer Geraden, die beschrieben wird durch

$$\frac{\nu_{ist}}{\text{GHz}} = 1.01092 \cdot \frac{\nu_{soll}}{\text{GHz}} - 0.36773. \quad (\text{A.2})$$

Die eigentliche Frequenz ist also immer um ca. 0.37GHz niedriger als der angezeigte Wert. Bei allen späteren Messungen wurde deswegen immer der externe Frequenzzähler angeschlossen. Frequenzen früherer Messungen wurden nachträglich nach unten korrigiert und ein größerer Fehler angenommen.

A.2. Bestimmung des Koerzitivfeldes durch FMR

Liegt das Koerzitivfeld einer ferromagnetischen Probe im Bereich des Feldes, bei dem Mikrowellenabsorption auftritt, so kann das Koerzitivfeld auch mittels der Ferromagnetischen Resonanz bestimmt werden. Im Falle der hier untersuchten $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten muss dafür das externe Magnetfeld entlang der leichten Richtung angelegt werden. Nachdem die Probe aufmagnetisiert wurde, wird sie dann um $\phi = 180^\circ$ gedreht und das FMR-Signal bei konstanter Mikrowellenfrequenz als Funktion des Magnetfeldes detektiert. Das entspricht einem Umpolen des externen Magnetfeldes, das aus technischen Gründen nicht möglich war. Vor Erreichen des Koerzitivfeldes steht somit die Magnetisierung noch antiparallel zum Magnetfeld und dreht sich bei höheren Felder um, was mit einem Anstieg der Mikrowellenabsorption verbunden ist. Wird die Messung wiederholt (ohne dass die Probe wieder gedreht wurde), ist dieser Effekt natürlich verschwunden. In Abbildung A.4 sind diese zwei FMR-Spektren gezeigt. Zur Bestimmung des Koerzitivfeldes werden die Spektren durcheinander dividiert und man erhält das in Abbildung A.5 dargestellte Spektrum, das ungefähr der Änderung der Magnetisierung mit dem externen Magnetfeld entspricht. Dass diese Methode richtige Werte des Koerzitivfeldes liefert wurde mit einer Messung der Magnetisierungskurve mittels des Magnetooptischen KERR-Effekts (MOKE) für die $\text{Fe}_{0.60}\text{Pt}_{0.40}$ -Schicht überprüft. Die Werte der Koerzitivfelder, die alle bei Raumtemperatur gemessen wurden, sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Tendenziell ist erkennbar, dass die Koerzitivfelder bei den Fe-reichen Schichten etwas kleiner sind als bei den Pt-reichen.

| Fe-Gehalt, x [at%] | 32 | 40 | 48 | 60 | 68 |
|---------------------------------|------------|------------|------------|-----------|-----------|
| Koerzitivfeld, $\mu_0 H_c$ [mT] | 12 ± 1 | 13 ± 1 | 10 ± 1 | 7 ± 1 | 5 ± 1 |

Tabelle A.1: Koerzitivfelder der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten bei Raumtemperatur gemessen mit FMR.

A.3. Überprüfung der Energiekalibrierung und Polarisation an der Beamline PM-3

Um den Fehler der gewählten Photonenenergie an der Beamline PM-3 des BESSY II abschätzen zu können, was insbesondere beim Vergleich mit Literaturdaten wichtig werden kann, wurde an der 50nm dicken $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht die Röntgenabsorption an der L_3 -Kante des Eisens gemessen. Ausgehend von der Lage dieser Kante kann nun auch die Lage der Absorptionen höherer Ordnung an dieser Kante bestimmt werden. Dabei liegt die zweite Ordnung bei der halben Photonenenergie, die dritte Ordnung bei einem Drittel der Photonenenergie usw. Die Abbildung A.6 zeigt die gemessenen Daten bis zur vierten Ordnung und als gestrichelte Linien die erwarteten Positionen der Absorptionsmaxima. Dabei beträgt tatsächlich die Energie der Absorption dritter Ordnung mit einer Abweichung von nur 0.2eV einem Drittel der Energie der Absorption erster Ordnung. D.h. bis hinunter zu Photonenenergien im Bereich von 230eV können Verschiebungen der Energiepositionen von Absorptionen (zumindest relativ) bis auf 0.2eV bestimmt werden. Erst bei noch kleineren Photonenenergien wird der Fehler größer: Im Bereich von 176eV, der vierten Ordnung der L_3 -Absorption des Eisens, beträgt die Abweichung ca. 0.9eV. In diesem Bereich wurden in Arbeit auch keine Analysen vorgestellt, denn alle hier präsentierten und ausgewerteten Messungen wurden mit Photonenenergien zwischen 680eV und 720eV ($L_{3,2}$ -Kanten des Eisens) oder zwischen 270eV und 320eV (K-Kante des Kohlenstoffs) durchgeführt.

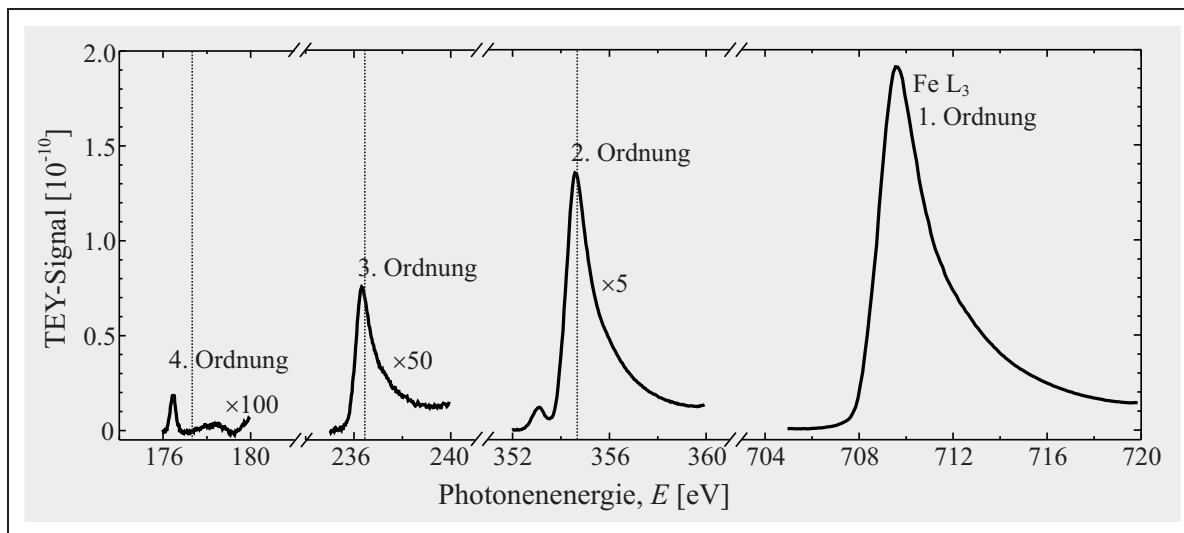


Abbildung A.6: Zur Überprüfung der Energieskala an der Beamline PM-3 wurde die Röntgenabsorption an der $\text{Fe } L_3$ -Kante der 50nm dicken $\text{Fe}_{0.46}\text{Pt}_{0.54}$ -Schicht bis zur vierten Ordnung im TEY-Modus aufgenommen. Aufgetragen ist der auf den Ringstrom normierte Probenstrom, die gestrichelten Linien markieren die Positionen, an denen die Absorptionsmaxima ausgehend von der Messung der ersten Ordnung erwartet werden.

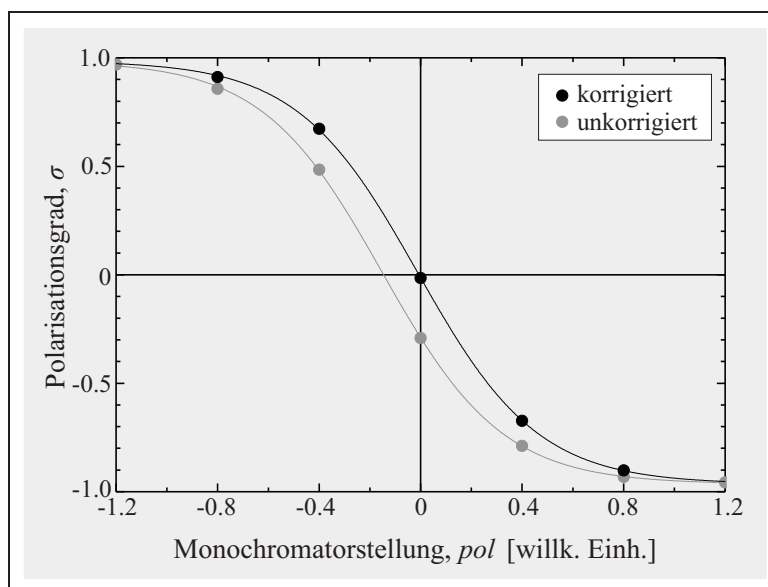


Abbildung A.7: Zur Überprüfung des Polarisationsgrads an der Beamline PM-3: Aufgetragen ist die normierte XMCD-Intensität an der Fe L_3 -Kante der 50nm dicken $Fe_{0.46}Pt_{0.54}$ -Schicht als Maß für den Polarisationsgrad als Funktion der Monochromator-Stellung

Zudem wurde auch der Polarisationsgrad überprüft, der durch verschiedene vorgegebene Monochromator-Stellungen variiert werden kann. Dabei wurde die Intensität des Dichroismus an der L_3 -Kante des Eisens in der 50nm dicken $Fe_{0.46}Pt_{0.54}$ -Schicht als Maß für den Polarisationsgrad als Funktion der Monochromator-Stellung ausgewertet (Abb. A.7). Es zeigte sich, dass auch bei –laut Monochromator-Stellung– linear polarisiertem Röntgenlicht ein XMCD-Signal auftrat (grau ausgefüllte Kreise in Abb. A.7). Erst nach Korrekturen in der Software der Monochromatorsteuerung verschwand dieser und die Monochromatorstellung konnte wieder als Maß für den Polarisationsgrad gelten. Eine schnelle Überprüfung kann durch zwei Messungen des XMCD-Signals durchgeführt werden: Nach der ersten Messung wird sowohl das Magnetfeld umgepolt als auch die Polarisation geändert. Beide Spektren müssen identisch sein, wenn alle Einstellungen korrekt sind.

A.4. EXAFS-Analyse an Referenzmessungen: Fe und Pt

Röntgenabsorptionsspektren wurden an einer Pt- und einer Fe-Probe aufgenommen und mit IFFEFIT simuliert. Dabei wurden Rückstreuprozesse innerhalb einer Sphäre mit dem Radius 0.7nm um das Absorberatom berücksichtigt. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ergab sich für die Werte der Gitterkonstanten, die in Tabelle A.2 aufgeführt sind, die auch im Rahmen des Fehlers mit den Werten, die in der Literatur zu finden sind, übereinstimmen.

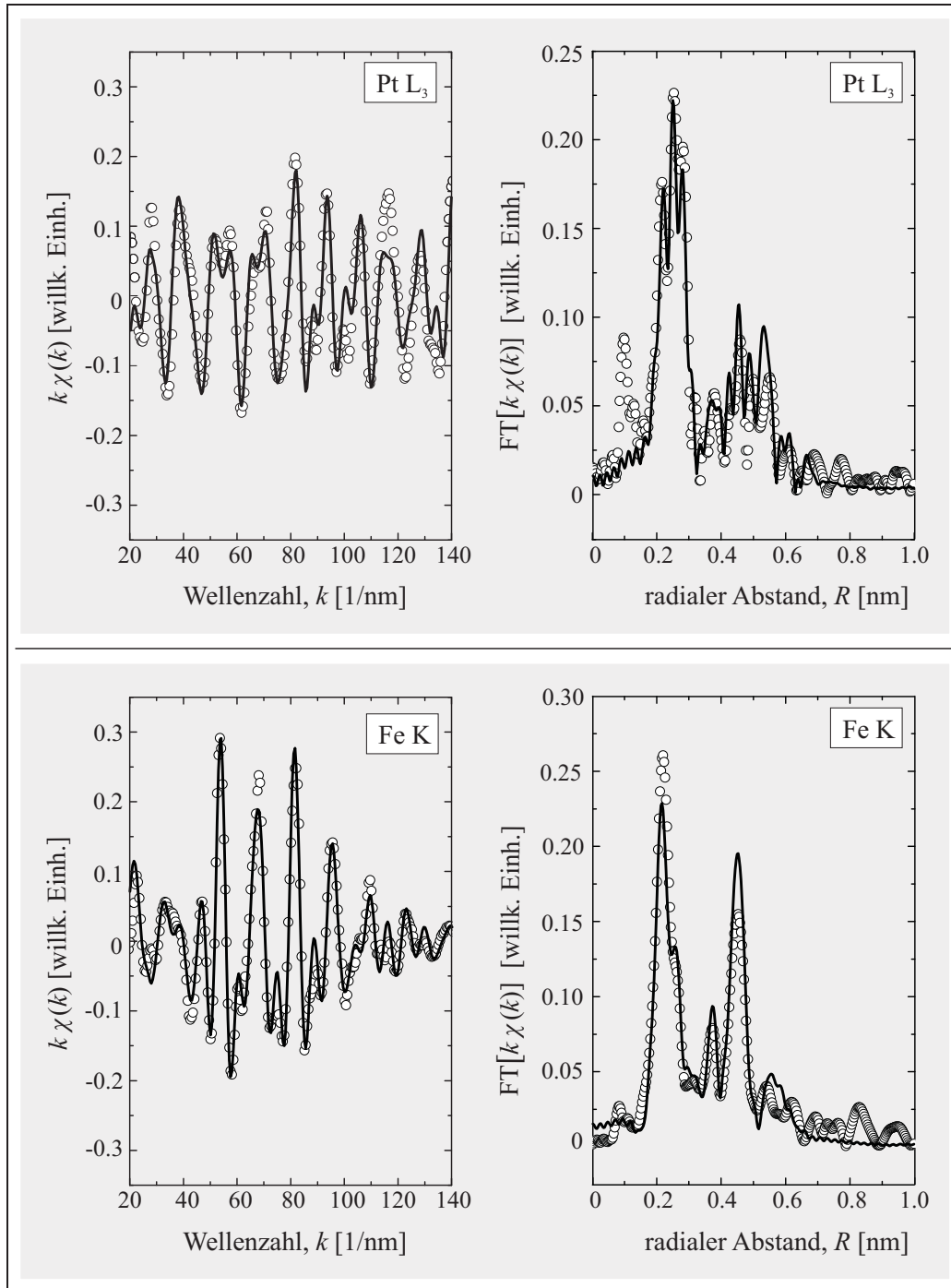


Abbildung A.8: EXAFS-Analyse an einer Pt-Probe (oben) und an einer Fe-Probe (unten): Die Kreise sind die experimentellen Daten, die durchgezogenen Linien Ergebnisse der Simulation.

Der Bereich bis $R \approx 30\text{nm}$ beim Pt ist fast ausschließlich bestimmt durch Einfachstreuungen an den nächsten Nachbarn des Absorberatoms. Es ist eine deutlich andere Struktur als beim Fe erkennbar. Der Peak bei ca. $R = 10\text{nm}$ verschwindet bei anderer Wahl der Grenzfrequenz R_{bkg} zur Optimierung der der FOURIER-Transformierten zur Bestimmung der Hintergrundfunktion (s. Abschnitt 3.2.4), allerdings werden dann bereits einige der EXAFS-Oszillationen als Hintergrund gewertet und nicht mehr gut zu simulieren. Hier wurde wie auch beim Fe ein Wert von $R_{bkg} = 1.2$ gewählt.

| | Fe | Pt |
|--------------------------|-------------------|-------------------|
| Gitterkonstante a [nm] | 0.289 ± 0.002 | 0.392 ± 0.002 |
| Literaturwert, a_{lit} | 0.287 | 0.392 |

Tabelle A.2: Aus EXAFS-Analysen bestimmte Gitterkonstanten von Fe und Pt

B. Physikalische Konstanten und einige Bindungsenergien

| Größe | Symbol | Wert | Einheit |
|---------------------------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------|
| Vakuumlichtgeschwindigkeit | c | 299792458 | m/s |
| magnetische Feldkonstante des Vakuums | μ_0 | $4\pi \times 10^{-7}$ | Vs/(Am) |
| elektrische Feldkonstante des Vakuums | ε_0 | $8.854187817... \times 10^{-12}$ | F/m |
| PLANCKSches Wirkungsquantum | h | $6.62606872(52) \times 10^{-34}$ | Js |
| in Einheiten von 2π | \hbar | $1.054571596(82) \times 10^{-34}$ | Js |
| Elementarladung | e | $1.602176462(63) \times 10^{-19}$ | C |
| BOHRsches Magneton | μ_B | $9.27400899(37) \times 10^{-24}$ | Am ² |
| Elektronenmasse | m_e | $9.10938188(72) \times 10^{-31}$ | kg |
| Energieäquivalent | | 0.510998902(21) | MeV |
| BOLTZMANN-Konstante | k_B | $1.3806503(24) \times 10^{-23}$ | J/K |

Tabelle B.1: Einige wichtige physikalische Konstanten

| Bezeichnung: | K | L ₁ | L ₂ | L ₃ | ... | N ₆ | N ₇ | ... |
|-----------------|-------|----------------|-------------------|-------------------|-----|-------------------|-------------------|-----|
| Anfangs-Niveau: | 1s | 2s | 2p _{1/2} | 2p _{3/2} | ... | 4f _{5/2} | 4f _{7/2} | ... |
| C | 284.2 | - | - | - | ... | - | - | |
| O | 543.1 | 41.6 | - | - | ... | - | - | |
| Fe | 7112 | 844.6 | 719.9 | 706.8 | ... | - | - | |
| Pt | 78395 | 13880 | 13273 | 11564 | ... | 74.5 | 71.2 | ... |

Tabelle B.2: Einige Bindungsenergien in eV von Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen und Platin [164].

Literaturverzeichnis

- [1] X. BATLLE, A. LABARTA: *Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties*, J. Phys. D: Appl. Phys **35**, R15 (2002)
- [2] U. WIEDWALD, J. LINDNER, M. SPASOVA, Z. FRAIT, M. FARLE: *Effect of an oxidic overlayer on the magnetism of Co nanoparticles*, Phase Transitions **78**, 85 (2005)
- [3] U. WIEDWALD, M. SPASOVA, E. L. SALABAS, M. ULMEANU, M. FARLE, Z. FRAIT, A. FRAILE RODRIGUEZ, D. ARVANITIS, N. S. SOBAL, M. HILGENDORFF, M. GIERSIG: *Ratio of orbital-to-spin magnetic moment in Co core-shell nanoparticles*, Phys. Rev. B **68**, 064424 (2003)
- [4] M. SPASOVA, M. FARLE: *Magnetism of Monodisperse Core/Shell Particles in Low-Dimensional Systems: Theory, Preparation, and some Applications*, Ed. L. LIZ-MARZÁN, M. GIERSIG, NATO Science Series II, Vol. **91**, 173 (Springer, 2003)
- [5] S. SUN, C. B. MURRAY, D. WELLER, L. FOLKS, A. MOSER: *Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices*, Science **287**, 1989 (2000)
- [6] T. SHIMA, K. TAKANASHI, Y. K. TAKAHASHI, K. HONO: *Coercivity exceeding 100 kOe in epitaxially grown FePt sputtered films*, Appl. Phys. Lett. **85**, 2571 (2004)
- [7] H. EBERT et al.: *The Munich SPR-KKR-Package, version 3.6*, <http://olymp.cup.uni-muenchen.de/ak/ebert/SPRKKR>;
H. EBERT: *Fully relativistic band structure calculations for magnetic solids – Formalism and Application in Electronic Structure and Physical Properties of Solids*, Editor: H. DREYSEÉ, Lecture Notes in Physics **535**, 191, Springer-Verlag
- [8] G. VAN DER LAAN: *Microscopic origin of magnetocrystalline anisotropy in transition metal thin films*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 3239 (1998)
- [9] F. WILHELM et al.: *Magnetic anisotropy energy and the energy of the orbital moment of Ni in Ni/Pt multilayers*, Phys. Rev. B **61**, 8647 (2000) und Literaturangaben darin

- [10] B. HEINRICH, J. F. COCHRAN: *Ultrathin metallic magnetic films: magnetic anisotropies and exchange interactions*, Adv. Phys. **42**, 523 (1993)
- [11] S. CHIKAZUMI, S. H. CHARAP: *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons (1964)
- [12] M. FARLE: *Ferromagnetic resonance of ultrathin metallic layers*, Rep. Prog. Phys. **61**, 755 (1998)
- [13] C. KITTEL: *On the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption*, Phys. Rev. **73**, 155 (1948)
- [14] M. SPASOVA, U. WIEDWALD, R. RAMCHAL, M. FARLE, M. HILGENDORFF, M. GIERSIG: *Magnetic properties of arrays of interacting Co nanocrystals*, J. Magn. Magn. Mat. **240**, 40 (2002)
- [15] M. JAMET, W. WERNSDORFER, C. THIRION, V. DUPUIS, P. MÉLINON, A. PÉREZ, D. MAILLY: *Magnetic anisotropy in single clusters*, Phys. Rev. B **69**, 024401 (2004)
- [16] L. NÉEL: *Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation*, J. Phys. Rad. **15**, 225 (1954)
- [17] P. BRUNO: *Tight-binding approach to the orbital magnetic moment and magnetocrystalline anisotropy of transition-metal monolayers*, Phys. Rev. B **39**, 865 (1989)
- [18] L. NÉEL: *Théorie du trainage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites*, Ann. Geophys. (CNRS) **5**, 99 (1949)
- [19] W. F. BROWN: *Relaxational Behavior of Fine Magnetic Particles*, J. Appl. Phys. **30**, 130S (1959)
- [20] M. RESPAUD et al.: *Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles*, Phys. Rev. B **57**, 2925 (1998)
- [21] E. P. WOHLFARTH: *The temperature dependence of the magnetic susceptibility of spin glasses*, Phys. Lett. A, **70**, 489 (1979)
- [22] C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. FARLE: *Magnetic anisotropy and its temperature dependence in Fe-rich $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, Europhys. Lett. **70**, 250 (2005)
- [23] H.-P. KLEIN, E. KNELLER: *Variation of Magnetocrystalline Anisotropy of Iron with Field and Temperature*, Phys. Rev. **144**, 372 (1966)

-
- [24] H. B. CALLEN, E. CALLEN: *The present status of the temperature dependence of magnetocrystalline anisotropy, and the $l(l+1)/2$ power law*, J. Phys. Chem. Solids **27**, 1271 (1966)
- [25] Y. MILLEV, M. FÄHNLE: *Temperature dependence of magnetic anisotropy and magnetostriction*, Phys. Rev. B **51**, 2937 (1995)
- [26] C. KITTEL: *On the Gyromagnetic Ratio and Spectroscopic Splitting Factor of Ferromagnetic Substances*, Phys. Rev. **76**, 743 (1949) und Literaturangaben darin
- [27] C. KITTEL: *Excitation of Spin Waves in a Ferromagnet by a Uniform rf Field*, Phys. Rev. **110**, 1295 (1958); Erratum: Phys. Rev. **112**, 2139 (1958)
- [28] S. V. VONSOVSKII: *Ferromagnetic Resonance*, Pergamon Press (1966)
- [29] L. BASELGIA, M. WARDEN, F. WALDNER, S. L. HUTTON, J. E. DRUMHELLER, Y. Q. HE, P. E. WIGEN, M. MARYŠKO: *Derivation of the resonance frequency from the free energy of ferromagnets*, Phys. Rev. B **38**, 2237 (1988)
- [30] M. SPARKS: *Ferromagnetic-Relaxation Theory*, McGraw-Hill Book Company (1964)
- [31] K. LENZ: *Magnetische Anisotropie und Dämpfungsmechanismen in ultradünnen 3d-Ferromagneten*, Dissertation Freie Universität Berlin, dissertation.de-Verlag im Internet GmbH (2005); und Literaturangaben darin
- [32] S. IIDA: *The difference between Gilbert's and Landau-Lifschitz's equations*, J. Phys. Chem. Solids **24**, 625 (1963)
- [33] V. KAMBERSKÝ: *On the Landau-Lifschitz relaxation in ferromagnetic metals*, Can. J. Phys. **48**, 2906 (1970)
- [34] H. SUHL: *Ferromagnetic Resonance in Nickel Ferrite Between One and Two Kilomegacycles*, Phys. Rev. **97**, 555 (1955)
- [35] YU. V. GORYUNOV, N. N. GARIF'YANOV, G. G. KHALIULLIN, I. A. GARIFULLIN, L. R. TAGIROV, F. SCHREIBER, TH. MÜHGE, H. ZABEL: *Magnetic anisotropies of sputtered Fe films on MgO substrates*, Phys. Rev. B **52**, 13450 (1995)
- [36] J. F. COCHRAN, J. M. RUDD, M. FROM, B. HEINRICH, W. BENNETT, W. SCHWARZACHER, W. F. EGELHOFF JR.: *Magnetic anisotropies in ultrathin fcc Fe(001) films grown on Cu(001) substrates*, Phys. Rev. B **45**, 4676 (1992)
- [37] F. BLOCH: *Nuclear Induction*, Phys. Rev. **70**, 460 (1946)

- [38] N. BLOEMBERGEN: *On the Ferromagnetic Resonance in Nickel and Superalloy*, Phys. Rev. **78**, 572 (1950)
- [39] I. N. BRONSTEIN, K. A. SEMENDJAJEW, G. MUSIOL, H. MÜHLIG: *Taschenbuch der Mathematik*, Verlag Harri Deutsch (2000)
- [40] C. P. POOLE: *Electron Spin Resonance - A Comprehensive Treatise on Experimental Techniques*, John Wiley & Sons, 2. Auflage (1983)
- [41] M. SPARKS, R. LOUDON, C. KITTEL: *Ferromagnetic Relaxation. I. Theory of the Relaxation of the Uniform Precession and the Degenerate Spectrum in Insulators at Low Temperatures*, Phys. Rev. **122**, 791 (1961)
- [42] P. PINCUS, M. SPARKS, R. C. LECRAW: *Ferromagnetic Relaxation. II. The Role of Four-Magnon Processes in Relaxing the Magnetization in Ferromagnetic Insulators*, Phys. Rev. **124**, 1015 (1961)
- [43] R. M. WHITE, M. SPARKS: *Ferromagnetic Relaxation. III. Theory of Instabilities*, Phys. Rev. **130**, 632 (1963)
- [44] Referenz [41] aus A. SCHERZ: *Spin-dependent X-Ray Absorption Spectroscopy of 3d Transition Metals: Systematics and Applications*, Dissertation Freie Universität Berlin, dissertation.de–Verlag im Internet GmbH (2004)
- [45] J. L. ERSKINE, E. A. STERN: *Calculation of the M_{23} magneto-optical absorption spectrum of ferromagnetic nickel*, Phys. Rev. B **12**, 5016 (1975)
- [46] G. SCHÜTZ, W. WAGNER, W. WILHELM, P. KIENLE, R. ZELLER, R. FRAHM, G. MATERLIK: *Absorption of Circularly Polarized X Rays in Iron*, Phys. Rev. Lett. **58**, 737 (1987)
- [47] U. FANO: *Spin Orientation of Photoelectrons Ejected by Circularly Polarized Light*, Phys. Rev. **178**, 131 (1969)
- [48] B. T. THOLE, P. CARRA, F. SETTE, G. VAN DER LAAN: *X-Ray Circular Dichroism as a Probe of Orbital magnetization*, Phys. Rev. Lett. **68**, 1943 (1992)
- [49] P. CARRA, B. T. THOLE, M. ALTARELLI, X. WANG: *X-Ray Circular Dichroism and Local Magnetic Fields*, Phys. Rev. Lett. **70**, 694 (1993)
- [50] C. T. CHEN, Y. U. IDZERDA, H.-J. LIN, N. V. SMITH, G. MEIGS, E. CHABAN, G. H. HO, E. PELLEGRIN, F. SETTE: *Experimental Confirmation of the X-Ray Magnetic Circular Dichroism Sum Rules for Iron and Cobalt*, Phys. Rev. Lett. **75**, 152 (1995)

-
- [51] R. DE L. KRONIG: *Zur Theorie der Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren. III.*, Z. Phys. A **75**, 468 (1932)
- [52] H. WENDE: *Recent advances in x-ray absorption spectroscopy*, Rep. Prog. Phys. **67**, 2105 (2004) und Literaturangaben darin
- [53] M. NEWVILLE, B. RAVEL, D. HASKEL, J. J. REHR, E. A. STERN, Y. YACOBY: *Analysis of multiple-scattering XAFS data using theoretical standards*, Physica B **208 & 209**, 154 (1995)
- [54] H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN: *Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series IV/5e, Springer-Verlag (1995) und Literaturangaben darin
- [55] B. RELLINGHAUS, J. KÄSTNER, T. SCHNEIDER, E. F. WASSERMANN, P. MOHN: *Thermodynamic analysis of Fe₇₂Pt₇₈ Invar*, Phys. Rev. B **51**, 2983 (1995)
- [56] S. H. WHANG, Q. FENG, Y.-Q. GAO: *Ordering, deformation and microstructure in L1₀ type FePt*, Acta mater. **46**, no. 18, 6485 (1998)
- [57] Y. K. TAKAHASHI, M. OHNUMA, K. HONO: *Low-temperature Fabrication of High-Coercivity L1₀ Ordered FePt Magnetic Thin Films by Sputtering*, Jpn. J. Appl. Phys. **40**, L1367 (2001)
- [58] M. R. VISOKAY, R. SINCLAIR: *Direct formation of ordered CoPt and FePt compound thin films by sputtering*, Appl. Phys. Lett. **66**, 1692 (1995)
- [59] J.-U. THIELE, L. FOLKS, M. F. TONEY, D. K. WELLER: *Perpendicular magnetic anisotropy and magnetic domain structure in sputtered epitaxial FePt (001) L1₀ films*, J. Appl. Phys. **84**, 5686 (1998)
- [60] H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN: *Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/19a, Springer-Verlag (1986) und Literaturangaben darin
- [61] A. KUSSMANN, G. GRFN. VON RITTBERG: *Über magnetische Eigenschaften von Platin-Eisen-Legierungen II*, Ann. Phys. **442**, 173 (1950)
- [62] W. B. PEARSON: *A Handbook of lattice spacings and structures of metals and alloys*, Pergamon Press (1958), S. 634;651
- [63] H. C. HERPER: *Ab-initio-Untersuchung magnetischer und struktureller Eigenschaften von 3d-Übergangsmetallen und ihren Legierungen*, Dissertation Universität Duisburg-Essen, DuEPublico (2006)

- [64] J. D. JACKSON: *Klassische Elektrodynamik*, Walter de Gruyter & Co., 2. Auflage (1982)
- [65] <http://www.bessy.de/cms.php?idcatart=619/>
- [66] <http://www.esrf.eu/AboutUs/GuidedTour/StorageRing/>
- [67] http://www.bessy.de/users_info/02.beamlines/linespdf/D_11_1A.pdf
- [68] <http://www.esrf.eu/UsersAndScience/Experiments/XASMS/ID12/>
- [69] J. GOULON et al.: *Advanced detection systems for X-ray fluorescence excitation spectroscopy*, J. Synchr. Rad. **12**, 57 (2005)
- [70] R. NAKAJIMA, J. STÖHR, Y. U. IDZERDA: *Electron-yield saturation effects in L-edge x-ray magnetic circular dichroism spectra of Fe, Co, and Ni*, Phys. Rev. B **59**, 6421 (1999)
- [71] J. STÖHR: *NEXAFS spectroscopy*, Springer-Verlag (1992)
- [72] K. FAUTH: *How well does total electron yield measure x-ray absorption in nanoparticles?*, Appl. Phys. Lett. **85**, 3271 (2004)
- [73] http://www.cxro.lbl.gov/optical_constants/
- [74] W. GRANGE, M. MARET, J.-P. KAPPLER, J. VOGEL, A. FONTAINE, F. PETROFF, G. KRILL, A. ROGALEV, J. GOULON, M. FINAZZI, N. B. BROOKES: *Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt₃ thin films probed by x-ray magnetic circular dichroism*, Phys. Rev. B **58**, 6298 (1998)
- [75] W. GRANGE, J.-P. KAPPLER, M. MARET, J. VOGEL, A. FONTAINE, F. PETROFF, G. KRILL, A. ROGALEV, J. GOULON, M. FINAZZI, N. B. BROOKES: *Magnetocrystalline anisotropy in (111) CoPt₃ thin film with growth-induced chemical anisotropy investigated by x-ray magnetic circular dichroism*, J. Appl. Phys. **83**, 6617 (1998)
- [76] L. F. MATTHEISS, R. E. DIETZ: *Relativistic tight-binding calculation of core-valence transitions in Pt and Au*, Phys. Rev. B **22**, 1663 (1980)
- [77] M. NEWVILLE, P. LĪVIŅŠ, Y. YACOBY, J. J. REHR, E. A. STERN: *Near-edge x-ray-absorption fine structure of Pb: A comparison of theory and experiment*, Phys. Rev. B **47**, 14126 (1993)
- [78] B. RAVEL: *Artemis*, Analyseprogramm
<http://cars.uchicago.edu/~ravel/software/> (2006)

- [79] M. NEWVILLE: *IFEFFIT: interactive XAFS analysis and FEFF fitting*, J. Synchr. Rad. **8**, 322 (2001)
- [80] A. L. ANKUDINOV, B. RAVEL, J. J. REHR, S. D. CONRADSON: *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*, Phys. Rev. B **58**, 7565 (1998)
- [81] S. I. ZABINSKY, J. J. REHR, A. ANKUDINOV, R. C. ALBERS, M. J. ELLERS: *Multiple-scattering calculations of x-ray-absorption spectra*, Phys. Rev. B **52**, 2995 (1995)
- [82] B. RAVEL, M. NEWVILLE: *ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: data analysis for X-ray absorption spectroscopy using IFEFFIT*, J. Synchr. Rad. **12**, 537 (2005)
- [83] S. STAPPERT, B. RELLINGHAUS, M. ACET, E. F. WASSERMANN: *Gas-phase preparation of $L1_0$ ordered FePt nanoparticles*, J. Cryst. Growth **252**, 440 (2003)
- [84] J.-M. QIU, J. H. JUDY, D. WELLER, J.-P. WANG: *Toward the direct deposition of $L1_0$ FePt nanoparticles*, J. Appl. Phys. **97**, 10J319 (2005)
- [85] S. STAPPERT: *Nanopartikel aus der Gasphase: Herstellung, Struktur und Magnetismus*, Dissertation Universität Duisburg-Essen, DuEPublico (2003)
- [86] S. STAPPERT, B. RELLINGHAUS, M. ACET, E. F. WASSERMANN: *Oxygen-mediated suppression of twinning in gas-phase prepared FePt nanoparticles*, Eur. Phys. J. D **24**, 351 (2003)
- [87] H. H. HSIAO, R. N. PANDA, J. C. SHIH, T. S. CHIN: *Effect of nitridation on magnetic properties of $Fe_{53}Pt_{47}$ thin film*, J. Appl. Phys. **91**, 3145 (2002)
- [88] H. Y. WANG, W. H. MAO, X. K. MA, H. Y. ZHANG, Y. B. CHEN, Y. J. HE, E. Y. JIANG: *Improvement in hard magnetic properties of FePt films by N addition*, J. Appl. Phys. **95**, 2564 (2004)
- [89] O. DMITRIEVA, M. ACET, G. DUMPICH, J. KÄSTNER, C. ANTONIAK, M. FARLE, K. FAUTH: *Enhancement of $L1_0$ phase formation in FePt nanoparticles by nitrogenization*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4741 (2006)
- [90] O. DMITRIEVA: *Strukturelle und magnetische Eigenschaften der FePt-Nanopartikel aus der Gasphase*, Dissertation Universität Duisburg-Essen
- [91] N. SHUKLA, J. AHNER, D. WELLER: *Dip-coating of FePt nanoparticle films: surfactant effects*, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, e1349 (2004)

- [92] D. W. SCHUBERT, T. DUNKEL: *Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution*, Mat. Res. Innovat. **7**, 314 (2003)
- [93] C. BOUDIAS, D. MONCEAU: *CaRIne Crystallography 3.1*
- [94] freundlich zur Verfügung gestellt von N. FRIEDENBERGER
- [95] M. MIZUNO, Y. SASAKI, A. C. C. YU, M. INOUE: *Prevention of Nanoparticle Coalescence under High-Temperature Annealing*, Langmuir **20**, 11305 (2004)
- [96] A. C. C. YU, M. MIZUNO, Y. SASAKI, M. INOUE, H. KONDO, I. OHTA, D. DJAYAPRAWIRA, M. TAKAHASHI: *Fabrication of monodispersive FePt nanoparticle films stabilized on rigid substrates*, Appl. Phys. Lett. **82**, 4352 (2003)
- [97] V. L. COLVIN, A. N. GOLDSTEIN, A. P. ALIVISATOS: *Semiconductor Nanocrystals Covalently Bound to Metal Surfaces with Self-Assembled Monolayers*, J. Am. Chem. Soc. **114**, 5221 (1992)
- [98] S. SUN, S. ANDERS, H. F. HAMANN, J.-U. THIELE, J. E. E. BAGLIN, T. THOMSON, E. E. FULLERTON, C. B. MURRAY, B. D. TERRIS: *Polymer Mediated Self-Assembly of Magnetic Nanoparticles*, J. Am. Chem. Soc. **124**, 2884 (2002)
- [99] M.-P. CHEN, H. NISHIO, Y. KITAMOTO, H. YAMAMOTO: *Activation volume and magnetization reversal of nanoparticle films composed of magnetically isolated Fe–Pt nanoparticles*, J. Appl. Phys. **97**, 10J321 (2005)
- [100] D. LI, N. POUDYAL, V. NANDWANA, Z. JIN, K. ELKINS, J. P. LIU: *Hard magnetic FePt nanoparticles by salt-matrix annealing*, J. Appl. Phys. **99**, 08E911 (2006)
- [101] H. SHECHTER, P. HILLMAN, M. RON: *Mössbauer Study of the Structure and Decomposition of Wustite*, J. Appl. Phys. **37**, 3043 (1966)
- [102] H. LANDOLT, R. BÖRNSTEIN: *Numerical data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III/12b, Springer-Verlag (1980) und Literaturangaben darin
- [103] C. LIU, T. J. KLEMMER, N. SHUKLA, X. WU, D. WELLER, M. TANASE, D. LAUGHLIN: *Oxidation of FePt nanoparticles*, J. Magn. Magn. Mater. **266**, 96 (2003)
- [104] K. FAUTH, E. GOERING, G. SCHÜTZ, L. T. KUHN: *Probing composition and interfacial interaction in oxide passivated core-shell iron nanoparticles by combining x-ray absorption and magnetic circular dichroism*, J. Appl. Phys. **96**, 399 (2004)

- [105] T. J. REGAN, H. OHLDAG, C. STAMM, F. NOLTING, J. LÜNING, J. STÖHR, R. L. WHITE: *Chemical effects at metal/oxide interfaces studied by x-ray-absorption spectroscopy*, Phys. Rev. B **64**, 214422 (2001)
- [106] E. PELLEGRIN et al.: *Characterization of Nanocrystalline γ -Fe₂O₃ with Synchrotron Radiation Techniques*, phys. stat. sol. (b) **215**, 797 (1999)
- [107] P. KUIPER, B. G. SEARLE, L.-C. DUDA, R. M. WOLF, P. J. VAN DER ZAAG: *Fe L_{2,3} linear and circular magnetic dichroism of Fe₃O₄*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **86**, 107 (1997)
- [108] H.-G. BOYEN et al.: *Electronic and Magnetic Properties of Ligand-Free FePt Nanoparticles*, Adv. Mater. **17**, 574 (2005)
- [109] U. WIEDWALD, K. FAUTH, M. HESSLER, H.-G. BOYEN, F. WEIGL, M. HILGENDORFF, M. GIER-SIG, G. SCHÜTZ, P. ZIEMANN, M. FARLE: *From Colloidal Co/CoO Core/Shell Nanoparticles to Arrays of Metallic Nanomagnets: Surface Modification and Magnetic Properties*, ChemPhysChem **6**, 2522 (2005)
- [110] G. R. WIGHT, C. E. BRION: *K-shell excitation of CH₄, NH₃, H₂O, CH₃OH, CH₃OCH₃ and CH₃NH₂ by 2.5 keV electron impact* J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **4**, 25 (1974)
- [111] A. P. HITCHCOCK, C. E. BRION: *Carbon K-shell excitation of C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ and C₆H₆ by 2.5 keV electron impact*, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. **10**, 317 (1977)
- [112] J. STÖHR, F. SETTE, A. L. JOHNSON: *Near-Edge X-Ray Absorption Fine-Structure Studies of Chemisorbed Hydrocarbons: Bond Lengths with a Ruler*, Phys. Rev. Lett. **53**, 1684 (1984)
- [113] A. P. HITCHCOCK, S. BEAULIEU, T. STEEL, J. STÖHR, F. SETTE: *Carbon K-shell electron energy loss spectra of 1- and 2-butenes, trans-1,3-butadiene, and perfluoro-2-butene. Carbon-carbon bond length from continuum shape resonances*, J. Chem. Phys. **80**, 3927 (1984)
- [114] A. ANISIMOV, Simulationspaket *Cubic films*, MicroMagnetism@compuserve.de
- [115] O. YAMADA, F. ONO, F. ARAE, H. ARIMUNE: *Magnetocrystalline anisotropy in Fe-Pt invar alloys*, J. Magn. Magn. Mat. **15-18**, 569 (1980)
- [116] K. FAUTH et al.: nicht publiziert

- [117] L. ALBINI, G. CARLOTTI, G. GUBBIOTTI, M. MADAMI, S. TACCHI: *In situ investigation of ultrathin Fe/Cu(110) films by Brillouin light scattering*, J. Appl. Phys. **89**, 7383 (2001)
- [118] C. KITTEL: *Interpretation of Anomalous Larmor Frequencies in Ferromagnetic Resonance Experiment*, Phys. Rev. **71**, 270 (1947)
- [119] F. WIEKHORST, E. SHEVCHENKO, H. WELLER, J. KÖTZLER: *Anisotropic superparamagnetism of monodisperse cobalt-platinum nanocrystals*, Phys. Rev. B **67**, 224416 (2003)
- [120] F. WIEKHORST, E. SHEVCHENKO, H. WELLER, J. KÖTZLER: *Temperature-dependent anisotropy effects on FMR and magnetization of FePt₂ and CoPt₃ nanocrystals*, J. Magn. Magn. Mater. **272-276**, 1559 (2004)
- [121] C. RAEDER: *Statische und dynamische Eigenschaften von CoPt₃ – Nanopartikel im Vergleich zum Volumenmaterial*, Dissertation Universität Duisburg-Essen, DuEPublico (2006)
- [122] K. D. USADEL: *Temperature-dependent dynamical behavior of nanoparticles as probed by ferromagnetic resonance using Landau-Lifshitz-Gilbert dynamics in a classical spin model*, Phys. Rev. B. **73**, 212405 (2006)
- [123] B. E. ARGYLE, S. H. CHARAP, E. W. PUGH: *Deviations from $T^{3/2}$ Law for Magnetization of Ferrometals: Ni, Fe and Fe + 3% Si*, Phys. Rev. **132**, 2051 (1963)
- [124] C. ZENER: *Classical Theory of the Temperature Dependence of Magnetic Anisotropy Energy*, Phys. Rev. **96**, 1335 (1954)
- [125] S. D. HANHAM, A. S. ARROTT, B. HEINRICH: *Dependence of anisotropy field on magnetization in iron*, J. Appl. Phys. **52**, 1941 (1981)
- [126] P. DE V. DU PLESSIS: *On the magnetization dependence of the magnetocrystalline anisotropy of iron*, J. Phys. Chem. Solids **32**, 1691 (1971)
- [127] S. OKAMOTO, N. KIKUCHI, O. KITAKAMI, T. MIYAZAKI, Y. SHIMADA, K. FUKAMICHI: *Chemical-order-dependent magnetic anisotropy and exchange stiffness constant of FePt (001) epitaxial films*, Phys. Rev. B **66**, 024413 (2002)
- [128] J.-U. THIELE, K. R. COFFEY, M. F. TONEY, J. A. HEDSTROM, A. J. KELLOCK: *Temperature dependent magnetic properties of highly chemically ordered Fe_{55-x}Ni_xPt₄₅ L1₀ films*, J. Appl. Phys. **91**, 6595 (2002)

- [129] O. N. MRYASOV, U. NOWAK, K. Y. GUSLIENKO, R. W. CHANTRELL: *Temperature dependent magnetic properties of FePt: Effective spin Hamiltonian model*, Europhys. Lett. **69**, 805 (2005)
- [130] D. ZHANG, K. J. KLABUNDE, C. M. SORESENSEN, G. C. HADJIPANAYIS: *Magnetization temperature dependence in iron nanoparticles*, Phys. Rev. B **58**, 14167 (1998)
- [131] B. J. KUANG, R. E. CAMLEY, Z. CELINSKI: *Relaxation in epitaxial Fe films measured by ferromagnetic resonance*, J. Appl. Phys. **95**, 6610 (2004)
- [132] KH. ZAKERI, TH. KEBE, J. LINDNER, M. FARLE: *Magnetic Anisotropy of Fe/GaAs(001) ultrathin films investigated by In situ Ferromagnetic Resonance*, J. Magn. Magn. Mater. **299**, L1 (2006)
- [133] R. ARIAS, D. L. MILLS: *Extrinsic contributions to the ferromagnetic resonance response of ultrathin films*, Phys. Rev. B **60**, 7395 (1999)
- [134] J. LINDNER, K. LENZ, E. KOSUBEK, K. BABERSCHKE, D. SPÖDDIG, R. MECKENSTOCK, J. PELZL, Z. FRAIT, D. L. MILLS: *Non-Gilbert-type damping of the magnetic relaxation in ultrathin ferromagnets: Importance of magnon-magnon scattering*, Phys. Rev. B **68**, 060102 (2003)
- [135] C. ANTONIAK, J. LINDNER, V. SALGUEIRIÑO-MACEIRA, M. FARLE: *Multifrequency magnetic resonance and blocking behavior of $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, phys. stat. sol. (a) **203**, 2968 (2006)
- [136] J. H. VAN VLECK: *Concerning the Theory of Ferromagnetic Resonance Absorption*, Phys. Rev. **78**, 266 (1950)
- [137] P. VAVASSORI, D. BISERO, F. CARACE, A. DI BONA, G. C. GAZZADI, M. LIBERATI, S. VALERI: *Interplay between magnetocrystalline and configurational anisotropies in Fe(001) square nanostructures*, Phys. Rev. B **72**, 054405 (2005)
- [138] D. J. SELLMYER, M. ZHENG, R. SKOMSKI: *Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays* J. Phys.: Cond. Matter **13**, R433 (2001)
- [139] J. F. COCHRAN, B. HEINRICH, A. S. ARROTT: *Ferromagnetic resonance in a system composed of a ferromagnetic substrate and an exchange-coupled thin ferromagnetic overlayer*, Phys. Rev. B **34**, 7788 (1986)
- [140] U. FANO: *Effect of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts*, Phys. Rev. **124**, 1866 (1961)

- [141] T. SHISHIDOU, S. IMADA, T. MURO, F. ODA, A. KIMURA, S. SUGA, T. MIYAHARA, T. KANOMATA, T. KANEKO: *Strong Fano effect in the magnetic circular dichroism of the Pt $N_{6,7}$ core absorption of ferromagnetic CoPt₃*, Phys. Rev. B **55**, 3749 (1997)
- [142] K. W. EDMONDS, C. BINNS, S. H. BAKER, S. C. THORNTON, C. NORRIS, J. B. GOEDKOOP, M. FINAZZI, N. B. BROOKES: *Doubling of the orbital magnetic moment in nanoscale Fe clusters*, Phys. Rev. B **60**, 472 (1999)
- [143] Y. LABAYE, O. CRISAN, L. BERGER, J. M. GRENECHE, J. M. D. COEY: *Surface anisotropy in ferromagnetic nanoparticles*, J. Appl. Phys. **91**, 8715 (2002)
- [144] D. A. GARANIN, H. KACHKACHI: *Surface Contribution to the Anisotropy of Magnetic Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **90**, 065504 (2003)
- [145] J. STÖHR, H. KÖNIG: *Determination of Spin- and Orbital-Moment Anisotropies in Transitions Metals by Angle-Dependent X-Ray Magnetic Circular Dichroism*, Phys. Rev. Lett. **75**, 3748 (1995)
- [146] M. TISCHER, O. HJØRSTAM, D. ARVANITIS, J. H. DUNN, F. MAY, K. BABERSCHKE, J. TRYGG, J. M. WILLS, B. JOHANSSON, O. ERIKSSON: *Enhancement of Orbital Magnetism at Surfaces: Co on Cu(100)*, Phys. Rev. B **75**, 1602 (1995)
- [147] C. EDERER, M. KOMELJ, M. FÄHNLE: *Magnetism in systems with various dimensionalities: A comparison between Fe and Co*, Phys. Rev. B **68**, 052402 (2003)
- [148] G. H. O. DAALDEROP, P. J. KELLY, M. F. H. SCHUURMANN: *Magnetic anisotropy of a free-standing Co monolayer and of multilayers which contain Co monolayers*, Phys. Rev. B **50**, 9989 (1994)
- [149] I. V. SOLOVYEV, P. H. DEDERICH, I. MERTIG: *Origin of orbital magnetization and magnetocrystalline anisotropy in TX ordered alloys (where $T = \text{Fe, Co}$ and $X = \text{Pd, Pt}$)*, Phys. Rev. B **52**, 13419 (1995)
- [150] K. E. ELKINS, T. S. VEDANTAM, J. P. LIU, H. ZENG, S. SUN, Y. DING, Z. L. WANG: *Ultrafine FePt Nanoparticles Prepared by the Chemical Reduction Method*, Nano Lett. **3**, 1647 (2003)
- [151] Z. JIA, S. KANG, S. SHI, D. E. NIKLES, J. W. HARRELL: *Size effect on $L1_0$ ordering and magnetic properties of chemically synthesized FePt and FePtAu nanoparticles*, J. Appl. Phys. **97**, 10J310 (2005)

-
- [152] R. A. RISTAU, K. BARMAK, L. H. LEWIS, K. R. COFFEY, J. K. HOWARD: *On the relationship of high coercivity and $L1_0$ ordered phase in CoPt and FePt thin films*, J. Appl. Phys. **86**, 4527 (1999)
- [153] H. ZENG, S. SUN, T. S. VEDANTAM, J. P. LIU, Z.-R. DAI, Z.-L. WANG: *Exchange-coupled FePt nanoparticle assembly*, Appl. Phys. Lett. **80**, 2583 (2002)
- [154] E. GOERING, A. FUSS, W. WEBER, J. WILL, G. SCHÜTZ: *Element specific x-ray magnetic circular dichroism magnetization curves using total electron yield*, J. Appl. Phys. **88**, 5920 (2000)
- [155] E. F. KNELLER, F. E. LUBORSKY: *Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single-Domain Particles*, J. Appl. Phys. **34**, 656 (1963)
- [156] C. ANTONIAK et al.: *Enhanced Orbital Magnetism in $Fe_{50}Pt_{50}$ Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **97**, 117201 (2006)
- [157] O. DMITRIEVA et al.: *The magnetic moment of Fe in oxide-free FePt nanoparticles*, Phys. Rev. B **76**, 064414 (2007)
- [158] M. P. SHARROCK: *Time dependence of switching fields in magnetic recording media*, J. Appl. Phys. **76**, 6413 (1994)
- [159] M. CERCHEZ, U. WIEDWALD, M. FARLE: *Using hysteresis behaviour to determine the anisotropy and interactions in complex self-assembled Co metallic nanoparticle systems*, J. Magn. Magn. Mater. **290-291**, 161 (2005)
- [160] U. WIEDWALD, M. CERCHEZ, M. FARLE, K. FAUTH, G. SCHÜTZ, K. ZÜRN, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN: *Effective exchange interaction in an quasi-two-dimensional self-assembled nanoparticle array*, Phys. Rev. B **70**, 214412 (2004)
- [161] M. E. GRUNER, G. ROLLMANN, P. ENTEL, M. FARLE: *Multiply-twinned morphologies of Fe-Pt and Co-Pt nanoparticles*, eingereicht
- [162] C. CREEMERS, P. DEURINCK: *Platinum Segregation to the (111) Surface of Ordered $Pt_{80}Fe_{20}$: LEIS Results and Model Simulations*, Surf. and Interf. Analysis **25**, 177 (1997)
- [163] T. FEHÉR, A. JÁNOSSY, G. OSZLÁNYI, F. SIMON, B. DABROWSKI, P. W. KLAMUT, M. HORVATÍĆ, G. V. M. WILLIAMS: *Magnetic-Field-Induced Low-Energy Spin Excitations in $YBa_2Cu_4O_8$ Measured by High Field Gd^{3+} Electron Spin Resonance*, Phys. Rev. Lett. **85**, 5627 (2000)

[164] <http://xray.uu.se/hypertext/EBindEnergies.html>

Electron Binding Energies– Electron binding energies in eV for the elements in their natural forms und Literaturangaben darin

Abbildungsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 2.1. Winkeldefinitionen | 3 |
| 2.2. Winkelabhängigkeit der freien Energiedichte in 3D-Darstellung | 5 |
| 2.3. Oberfläche eines perfekten abgeschnittenen Oktaeders | 7 |
| 2.4. Temperaturabhängigkeit thermischer Fluktuationen der Magnetisierung | 8 |
| 2.5. Simulierte ZFC-Magnetisierungskurven | 10 |
| 2.6. Präzession der Magnetisierung | 12 |
| 2.7. Spinwelle (Magnon) | 14 |
| 2.8. gedämpfte Präzession der Magnetisierung | 16 |
| 2.9. Zeit- bzw. Frequenzabhängigkeit der z -Komponente des magnetischen Moments | 18 |
| 2.10. schematische Dispersionsrelation für Magnonen | 19 |
| 2.11. Kennzeichnung der XANES- und EXAFS-Region | 21 |
| 2.12. Übergänge an den $L_{3,2}$ -Kanten und deren Anregungswahrscheinlichkeiten | 23 |
| 2.13. Röntgenabsorption an der L_3 -Kante für verschiedene Magnetisierungen | 24 |
| 2.14. Beispiel eines XMCD-Signals | 25 |
| 2.15. Schematische Darstellung der Entstehung der EXAFS | 26 |
| 2.16. Phasendiagramm Fe-Pt | 28 |
| 2.17. Gitterkonstante als Funktion des Fe-Gehalts | 29 |
| 2.18. Mittleres magnetisches Moment in chem. ungeordneten Fe_xPt_{1-x} -Legierungen | 30 |
| 2.19. Berechnete elementspezifische magnetische Momente in Fe_xPt_{1-x} -Legierungen | 30 |
| 2.20. Zustandsdichte einiger Fe_xPt_{1-x} -Legierungen | 31 |
| 3.1. Blockdiagramm: FMR-Spektrometer | 34 |
| 3.2. TE_{011} - und TE_{012} -Mode im Zylinderresonator | 36 |
| 3.3. Strahlungsdiagramm einer Ladung auf einer Kreisbahn | 38 |
| 3.4. Winkel- und Energieabhängigkeit des Polarisationsgrads | 40 |
| 3.5. Frequenzverteilung der Strahlung an der BESSYII und der ESRF | 42 |
| 3.6. Dipolmagnet (<i>bending magnet</i>) | 43 |

| | |
|--|----|
| 3.7. Aufbau der Beamline PM-3 | 43 |
| 3.8. Gemessene Intensität als Funktion der Photonenenergie | 44 |
| 3.9. Helischer Undulator | 45 |
| 3.10. Aussenden eines AUGER-Elektrons | 46 |
| 3.11. Abweichung des TEY-Signals | 47 |
| 3.12. Einfluss der Sättigungskorrektur auf XANES-Spektren | 48 |
| 3.13. Normiertes Röntgenabsorptionsspektrum mit Zwei-Stufen-Funktion | 49 |
| 3.14. Normierung eines Absorptionsspektrums an der Pt L ₃ -Kante | 50 |
| 3.15. Zur Bestimmung der EXAFS-Hintergrundfunktion | 52 |
| 4.1. Röntgendiffraktogramm einer Fe _{0,46} Pt _{0,54} -Schicht in fcc-Struktur | 56 |
| 4.2. Röntgendiffraktogramm einer Fe _{0,48} Pt _{0,52} -Schicht mit L1 ₀ -Symmetrie | 56 |
| 4.3. Röntgendiffraktogramm einer Fe _{0,72} Pt _{0,28} -Schicht in fcc-Struktur | 58 |
| 4.4. Röntgendiffraktogramm einer Fe _{0,77} Pt _{0,23} -Schicht in bcc-Struktur | 58 |
| 4.5. Experimentell bestimmte Gitterkonstante als Funktion des Fe-Gehalts | 59 |
| 4.6. Kammer zur Partikel-Kondensation aus der Gasphase (schematisch) | 60 |
| 4.7. Selbst organisierte Fe _{0,56} Pt _{0,44} -Nanopartikel | 62 |
| 4.8. Hochauflösende TEM-Aufnahme eines FePt-Nanopartikels | 63 |
| 4.9. Plasmakammer | 65 |
| 4.10. Röntgenabsorption an der K-Kante des Kohlenstoffs | 65 |
| 4.11. Einheitszelle des Fe ₃ O ₄ | 66 |
| 4.12. XANES an oxidierten Fe _{0,20} Pt _{0,80} -Nanopartikeln | 67 |
| 4.13. XANES und XMCD oxidierter Fe _x Pt _{1-x} -Nanopartikel und von Fe ₃ O ₄ | 68 |
| 4.14. XRD an FePt-Nanopartikeln verschiedener Größe | 70 |
| 4.15. EXAFS-Oszillationen: Einfluss organischer Liganden und Fe-Oxide | 71 |
| 4.16. EXAFS-Analyse an Nanopartikeln im Vergleich zum Volumenmaterial | 72 |
| 5.1. Beispiel zweier FMR-Intensitätsplots als Funktion von Winkel und Magnetfeld | 76 |
| 5.2. Zum Erklärung der FMR-Intensitätsplots | 76 |
| 5.3. Winkelabhängige FMR-Spektren der Fe _x Pt _{1-x} -Schichten | 77 |
| 5.4. Winkelabhängigkeiten der FMR-Resonanzfelder der Fe _x Pt _{1-x} -Schichten | 78 |
| 5.5. Magnetische Momente der Fe _x Pt _{1-x} -Schichten berechnet aus M_{eff} | 81 |
| 5.6. Temperaturabhängiges Resonanzfeld eines Nanopartikel-Ensembles | 83 |
| 5.7. Temperaturabhängigkeit der Anisotropie | 84 |
| 5.8. ZFC-Messung des magnetischen Moments mittels SQUID und FMR | 85 |
| 5.9. Kompositionsabhängigkeit der Austausch-StEIFigkeit | 86 |
| 5.10. Austauschkonstante als Funktion des Abstands | 87 |

| | |
|---|-----|
| 5.11. Bloch-Domänenwand | 88 |
| 5.12. Polarwinkelabhängigkeit der FMR-Linienbreite | 89 |
| 5.13. Der transversalen Relaxation zugeordnete FMR-Linienbreite | 90 |
| 5.14. Halbwertsbreite der FMR-Absorption als Funktion des Fe-Gehalts | 91 |
| 5.15. Frequenzabhängigkeit der FMR-Halbwertsbreite | 92 |
| 5.16. Frequenzabhängigkeit des Resonanzfeldes (Nanopartikel) | 94 |
| 5.17. Kompositionsabhängigkeit der Spinmomente des Eisens in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten | 96 |
| 5.18. XANES an den $\text{N}_{6,7}$ -Kanten des Platins | 97 |
| 5.19. XANES und XMCD an den Fe- und Pt- $\text{L}_{3,2}$ -Kanten der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel | 98 |
| 5.20. XMCD an den $\text{N}_{6,7}$ -Kanten des Platins verschiedener $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel | 99 |
| 5.21. Einordnung des magnetischen Spinmoments der Fe-Atome in FePt-Nanopartikeln | 100 |
| 5.22. Kompositionsabhängigkeit der g-Faktoren aus FMR und XMCD | 101 |
| 6.1. Größenabhängigkeit des effektiven Spinmoments | 104 |
| 6.2. Größenabhängigkeit des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment | 105 |
| 6.3. Magnetisierungskurven für verschiedene Partikelgrößen | 106 |
| 7.1. Feldabhängige Magnetisierung einer fcc- und einer fct-Schicht aus FePt | 110 |
| 7.2. Winkelabhängigkeit des Verhältnisses $\mu_l(Pt)/\mu_s^{eff}(Pt)$ in FePt | 111 |
| 7.3. Besonderheit der Absorption an der L_2 -Kante des Platins bei $\theta = 0$ | 112 |
| 7.4. Magnetisierungskurven der 4.4nm-Partikel für verschiedene Temperaturn | 114 |
| 7.5. SEM-Aufnahme der 4.4nm-Partikel nach Tempern bei 600°C | 115 |
| 7.6. Magnetisierungsmessung vor und nach dem Tempern | 115 |
| 7.7. Größenverteilung der $\text{Fe}_{0.50}\text{Pt}_{0.50}$ -Nanopartikel nach dem Tempern | 116 |
| 7.8. Erste EXAFS-Oszillationen der getemperten 6.3nm-Partikel | 117 |
| 7.9. Magnetisierungsmessung vor und nach dem Tempern | 118 |
| 7.10. Temperaturabhängigkeit des Koerzitivfeldes getemperter Nanopartikel | 119 |
| 7.11. Partikelanordnung | 120 |
| 7.12. Simulation der feldabhängigen Magnetisierung | 120 |
| 7.13. XANES und XMCD an $\text{Fe}_{0.5}\text{Pt}_{0.5}$ -Nanopartikeln | 122 |
| 7.14. Energie verschiedener Morphologien von FePt-Clustern verschiedener Größen | 124 |
| 8.1. Abh. des Verhältnisses von Bahn- zu Spinmoment von Größe und Symmetrie | 126 |
| A.1. Referenzmessung an BDPA | 136 |
| A.2. FMR-Intensität als Funktion der Probenposition | 137 |
| A.3. Frequenzkalibrierung X- und K-Band-Brücke | 137 |
| A.4. Zur Bestimmung des Koerzitivfeldes mittels FMR | 138 |

| | |
|--|-----|
| A.5. MOKE-Magnetisierungskurve einer $\text{Fe}_{0,60}\text{Pt}_{0,40}$ -Schicht | 138 |
| A.6. Zur Überprüfung der Energieskala an der Beamline PM-3 | 140 |
| A.7. Zur Überprüfung des Polarisationsgrads an der Beamline PM-3 | 141 |
| A.8. EXAFS-Analyse an Referenzmessungen | 142 |

Tabellenverzeichnis

| | |
|--|-----|
| 3.1. Verwandte FMR-Frequenzen | 33 |
| 3.2. Eigenschaften der Speicherringe am BESSY II und an der ESRF | 40 |
| 3.3. Korrekturfaktoren zur Bestimmung der magnet. Momente aus TEY-Messungen | 48 |
| 3.4. Anzahl der unbesetzten d-Zustände für Fe und Pt | 51 |
| 4.1. Strukturdaten der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten | 57 |
| 4.2. Parameter der Größenverteilung der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel | 62 |
| 4.3. Anteile der Absorption von $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$, Fe_2O_3 und Fe_3O_4 an XANES-Spektren | 67 |
| 4.4. Größenabhängigkeit der Gitterkonstanten in Nanopartikeln | 70 |
| 4.5. Zusammensetzung und Gitterkonstante in FePt-Nanopartikeln | 73 |
| 5.1. Anisotropien in dünnen Schichten | 79 |
| 5.2. Beiträge zur Halbwertsbreite dreier $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten | 90 |
| 5.3. Halbwertsbreite d. FMR-Absorption und g-Faktor für $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikel | 94 |
| 5.4. Kompositionsabh. magnet. Momente und Koerzitivitäten in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln | 100 |
| 6.1. Größenabhängigkeit magnetischer Momente und Koerzitivfelder | 104 |
| 7.1. Abhängigkeit von $\mu_l(Pt)/\mu_s^{eff}(Pt)$ von der kristallografischen Richtung | 112 |
| 7.2. Abhängigkeit des Koerzitivfeldes von der Temper-Temperatur | 113 |
| 7.3. Elementspezifische magnetische Momente vor und nach Tempern | 121 |
| 8.1. Eigenschaften der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten | 129 |
| A.1. Koerzitivfelder der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten bei Raumtemperatur | 139 |
| A.2. Aus EXAFS-Analysen bestimmte Gitterkonstanten von Fe und Pt | 143 |
| B.1. Einige wichtige physikalische Konstanten | 145 |
| B.2. Einige Bindungsenergien von Kohlenstoff, Sauerstoff, Eisen und Platin | 145 |

Publikationen

Artikel in referierten Zeitschriften

- 1) M. ULMEANU, C. ANTONIAK, U. WIEDWALD, M. FARLE, Z. FRAIT, SHOUHENG SUN: *Composition-dependent ratio of orbital-to-spin magnetic moment in structurally disordered $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, Phys. Rev. B **69**, 054417 (2004)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.69.054417>
- 2) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. FARLE: *Magnetic anisotropy and its temperature dependence in iron-rich $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, Europhys. Lett. **70**, 250 (2005)
<http://dx.doi.org/10.1209/epl/i2004-10485-9>
- 3) C. ANTONIAK, J. LINDNER, V. SALGUEIRIÑO-MACEIRA, M. FARLE: *Multifrequency magnetic resonance and blocking behavior of $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles* phys. stat. sol. (a) **203**, 2968 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.200667114>
- 4) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, SHOUHENG SUN: *Enhanced orbital magnetism in FePt nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **97**, 117201 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.117201>
- 5) O. DMITRIEVA, M. ACET, G. DUMPICH, J. KÄSTNER, C. ANTONIAK, M. FARLE, K. FAUTH: *Enhancement of $L1_0$ phase formation in FePt nanoparticles by nitrogenization*, J. Phys. D: Appl. Phys. **39**, 4741 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1088/0022-3727/39/22/001>
- 6) KH. ZAKERI, TH. KEBE, J. LINDNER, C. ANTONIAK, M. FARLE, K. LENZ, T. TOLIŃSKI, K. BARBERSCHKE: *Magnetic anisotropy in nanoscaled materials probed by ferromagnetic resonance*, Phase Transitions **79**, 793 (2006)
<http://dx.doi.org/10.1080/01411590600961503>
- 7) O. DMITRIEVA, M. SPASOVA, C. ANTONIAK, M. ACET, G. DUMPICH, J. KÄSTNER, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN: *The magnetic moment of Fe in oxide-free FePt nanoparticles* Phys. Rev. B **76**, 064414 (2007)
<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.76.064414>

- 8) C. ANTONIAK, M. FARLE: *Magnetism at the nanoscale: The case of FePt* Mod. Phys. Lett. B **21**, 1111 (2007)
<http://dx.doi.org/10.1142/S0217984907013821>

Weitere Artikel

- 9) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, SHOUHENG SUN: *Plasma-assisted magnetic hardening of FePt nanoparticles investigated by x-ray absorption*, ESRF Highlights 2005, Seite 94 (2006)
- 10) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, A. TRUNOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, F. WILHELM, A. ROGALEV: *Elementspezifische magnetische Momente in 6nm FePt-Nanopartikeln* PTB-Bericht *Herstellung und Charakterisierung von magnetischen Nano-Strukturen und Teilchen*, Hrsg.: M. ALBRECHT, H. HARCKEN (2006)
- 11) C. ANTONIAK, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, N. FRIEDENBERGER, M. SPASOVA, M. FARLE: *Effect of hydrocarbon ligands on the magnetism of FePt nanoparticles* On-line Journal of the EMRS Fall Meeting 2006, Symp. A, <http://science24.com/paper/8108> (2006)

Eingeladene Vorträge

- 1) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, A. TRUNOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, P. ZIEMANN, F. WILHELM, A. ROGALEV: *Elementspezifische magnetische Momente in 6nm FePt-Nanopartikeln*, 215. PTB-Seminar, Braunschweig (2006)
- 2) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. FARLE: *FMR und XMCD an $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln*, Kolloquium des SFB 569, Ulm (2006)
- 3) C. ANTONIAK: *Orbital magnetism in FePt nanoparticles*, Euro-asiatisches Symposium EASTMAG-2007: *Magnetism on a nanoscale*, Казань (Kasan)/Russische Föderation (2007)

Weitere Vorträge

- 4) C. ANTONIAK, M. ULMEANU, M. FARLE: *Magnetische Resonanz an $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Regensburg (2004)
- 5) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. FARLE: *Temperaturabhängige effektive magnetische Anisotropie in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Nanopartikeln*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Berlin (2005)

- 6) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV: *Erhöhung des magnetischen Bahnmoments in FePt-Nanopartikeln*, Workshop des SFB 445, Riezlern (2005)
- 7) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, A. TROUNOVA, D. SUDFELD, M. ACET, M. FARLE, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV: *Erhöhtes Bahnmoment in FePt-Nanopartikeln*, Mitarbeiter-Workshop des SFB 445, Witten (2006)
- 8) C. ANTONIAK, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, U. WIEDWALD, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. SPASOVA, J. LINDNER, M. ACET, M. FARLE: *Enhanced orbital magnetism in oxide-free FePt nanoparticles*, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden(2006)
- 9) C. ANTONIAK, K. FAUTH, U. WIEDWALD, H.-G. BOYEN, F. WILHELM, A. ROGALEV, N. FRIEDENBERGER, M. SPASOVA, M. FARLE: *Effect of hydrocarbon ligands on the magnetism of FePt nanoparticles*, Fall Meeting of the European Materials Research Society (EMRS) 2006, Warszawa (Warschau)/Polen (2006)
- 10) C. ANTONIAK, A. TRUNOVA, M. SPASOVA, M. FARLE: *Lattice expansion and alloying in FePt nanoparticles and its influence on magnetic properties*, Workshop des SFB 445, Riezlern (2006)
- 11) C. ANTONIAK, K. FAUTH, A. TRUNOVA, M. SPASOVA, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. FARLE: *Größenabhängigkeit magnetischer Momente in FePt-Nanopartikeln*, Mitarbeiter-Workshop des SFB 445, Nordwalde (2007)
- 12) C. ANTONIAK, K. FAUTH, A. TRUNOVA, M. SPASOVA, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. FARLE: *Fe and Pt magnetic moments in FePt nanoparticles with different sizes and crystal structures*, 5. Workshop im Rahmen des EU-Projektes „Synthesis and Orbital Magnetism of core-shell nanoparticles (SyntOrbMag)“, Alpe d'Huez/Frankreich (2007)
- 13) C. ANTONIAK, K. FAUTH, M. SPASOVA, A. TRUNOVA, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. FARLE: *Size-dependence of the element-specific magnetic moments of FePt nanoparticles*, International Conference on Fine Particle Magnetism (ICFPM-07), Roma (Rom)/Italien (2007)

Poster

- 1) C. ANTONIAK, M. ULMEANU, V. SALGUEIRIÑO-MACEIRA, M. FARLE, S. SUN, Z. FRAIT: *Magnetic Resonance on $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ Nanoparticles and Self-Assembly*, Ceasar Winter-Workshop, Bonn (2004)
- 2) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. FARLE: *Kollektiver und intrinsischer Magnetismus gröbenselektierter Nanopartikel*, Präsentation zur Evaluierung des SFB 445 / Antrag der nächsten Förderperiode (2004)

- 3) C. ANTONIAK, V. SALGUEIRIÑO-MACEIRA, J. LINDNER, M. FARLE: *Orbital magnetism and induced magnetic moments in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, BESSY User Meeting, Berlin (2004)
- 4) C. ANTONIAK, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, U. WIEDWALD, M. FARLE: *Orbital magnetism and induced magnetic moments in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, 338. Heraeus-Seminar „Nanomagnetism: New Insights with Synchrotron Radiation“, Bad Honnef (2005)
- 5) C. ANTONIAK, J. LINDNER, M. SPASOVA, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, U. WIEDWALD, M. FARLE: *Magnetic moments in $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ nanoparticles*, Hands-on Course: KKR Bandstructure and Spectroscopy Calculations, München (2005)
- 6) C. ANTONIAK, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, U. WIEDWALD, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. SPASOVA, A. TROUNOVA, J. LINDNER, M. ACET, M. FARLE: *Enhanced orbital magnetism in oxide-free FePt nanoparticles*, International Symposium on Structure and Dynamics on the Nanometer Scale, Duisburg (2005)
- 7) C. ANTONIAK, K. FAUTH, H.-G. BOYEN, U. WIEDWALD, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. SPASOVA, A. TROUNOVA, J. LINDNER, M. ACET, M. FARLE: *Enhanced orbital magnetism in oxide-free FePt nanoparticles*, 364. Heraeus-Seminar „Top down meets Bottom up“, Bad Honnef (2006)
- 8) C. ANTONIAK, K. FAUTH, U. WIEDWALD, M. SPASOVA, A. TROUNOVA, O. DMITRIEVA, F. WILHELM, A. ROGALEV, J. LINDNER, M. ACET, M. FARLE: *Magnetic hardening of FePt nanoparticles*, 25. BESSY-Nutzertreffen, Berlin (2006)
- 9) C. ANTONIAK, K. FAUTH, M. SPASOVA, O. DMITRIEVA, F. WILHELM, A. ROGALEV, M. FARLE: *Magnetic hardening of FePt nanoparticles*, Workshop on x-ray spectroscopy on magnetic solids (XMRS), Grenoble/Frankreich (2007)

Stand: Oktober 2007

Danksagung

Diese Arbeit ist in den drei Jahren nur mit der Hilfe und Unterstützung vieler Menschen möglich geworden, denen ich auf diesen Seiten danken möchte. Die Reihenfolge, auf die ich mich hier festgelegt habe, kann dabei natürlich nicht immer die Wichtigkeit der genannten Personen widerspiegeln, da für die in dieser Arbeit präsentierten Ergebnisse alle Beiträge jeder und jedes Einzelnen nötig waren.

Zuerst möchte ich mich bei PROF. DR. MICHAEL FARLE bedanken für die Möglichkeit in diesem für mich interessanten Gebiet des Magnetismus arbeiten zu können sowie für seine ständige Diskussionsbereitschaft und Unterstützung.

DR. MARINA SPASOVA und DR. JÜRGEN LINDNER danke nicht nur für das Schreiben der zahlreichen Anträge für Messzeiten bei BESSYII und an der ESRF, sondern auch für die kompetenten Antworten und Tipps zu Fragen quer durch die Physik.

Mein Dank gilt auch PD DR. KAI FAUTH vom MPI für Metallforschung, der mir geduldig von der Theorie des Zirkulardichroismus bis zum Messaufbau alles erklärt hat, was ich über die Röntgenabsorptionsmessungen wissen wollte, und der mich auch bei der Datenanalyse mit Rat und Tat unterstützt hat.

Ohne die vielen Proben aus Nanopartikeln und Schichten wäre diese Arbeit ebenfalls nicht möglich gewesen. Ich danke daher PROF. DR. SHOUHENG SUN von der Brown University und DR. VERONICA SALGUEIRIÑO-MACEIRA, die mittlerweile an der Universidade de Santiago de Compostela arbeitet, für die Herstellung der Nanopartikel sowie DR. JAN-ULRICH THIELE von Hitachi für die Herstellung der $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten.

DR. ULF WIEDWALD und PD DR. HANS-GERD BOYEN aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. PAUL ZIEMANN der Universität Ulm möchte ich für die Unterstützung während unserer Messzeiten danken, für XRD-Messungen sowie für das Zurverfügungstellen ihrer Plasmakammer und die Tipps beim Bau einer eigenen.

ANASTASIA TRUNOVA stellte sicher, dass unsere Plasmakammer auch nach langen Transporten zu oder von Messzeiten immer schnell wieder betriebsbereit war, und war auch bei Messzeiten und deren Vorbeitung eine große Hilfe, für die ich mich bedanken möchte.

Dem Team der Beamline ID12 der ESRF gilt ebenfalls mein Dank: Während DR. ANDREI ROGALEV und DR. FABRICE WILHELM dafür sorgten, dass die Messungen fast von alleine liefen und auch wertvolle Tipps für die Auswertung der experimentellen Daten parat hatten, gab es schnelle technische Hilfe durch gut durchdachte Improvisationen beim Versuchsaufbau von PASCAL VOISIN und SERGE FEITE.

DR. DANIELA SUDFELD und ARNOLD SCHLACHTER danke ich für die vielen SEM-Aufnahmen unserer Partikel-Proben.

Bedanken möchte ich mich auch bei PROF. DR. MEHMET ACET, der nicht nur die XRD-Messungen an den $\text{Fe}_x\text{Pt}_{1-x}$ -Schichten durchgeführt hat, sondern auch bei Fragen über Legierungen, Magnetismus und die Tücken der englische Sprache immer kompetente Hilfe und Verbesserungsvorschläge anbot.

OLGA DMITRIEVA war mir eine große Hilfe, da sie immer bereit war, meine Fragen rund um die Themen Elektronenmikroskopie und FePt-Nanopartikel zu beantworten, wofür ich mich herzlich bedanken möchte.

Für Lösungen zu technischen Problemen aller Art möchte ich HORST ZÄHRES danken sowie DIETER SCHÄDEL für zahlreiche perfekt ausgeführte Werkstattarbeiten.

Um das schnelle Beheben von Computer- und Netzwerkproblemen kümmerte sich MICHAEL VENNEMANN, wofür ich mich ebenso bedanken möchte wie für seine XRD-Messungen an unseren Nanopartikeln.

MICHAL KOŠUTH und DR. JAN MINÁR aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. HUBERT EBERT der LMU München danke ich für die Einführung in die Benutzung des in dort entwickelten SPR-KKR-Programmpakets. Bei der Installation in Duisburg haben mir DR. HEIKE HERPER und DR. RALF MEYER aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. PETER ENTEL sehr geholfen, wofür ich an dieser Stelle noch einmal danken möchte.

Unterstützung aus der theoretischen Physik erhielt ich auch von PD DR. DMITRI BERKOV und DR. MIHAI CERCHEZ, die durch ihre Simulationen des magnetischen Verhaltens von Nanopartikel-Ensembles viel zum Verständnis der gemessenen feldabhängigen Magnetisierung beitrugen.

Des Weiteren danke ich für Hochfrequenz-FMR-Messungen in der FU Berlin DR. KILIAN LENZ, DR. TOMASZ TOLIŃSKI aus der damaligen Arbeitsgruppe von PROF. DR. KLAUS BABERSCHKE und DR. CHRISTIAN TEUTLOFF aus der Arbeitsgruppe von PROF. DR. ROBERT BITTL sowie PROF. DR. ZDENEK FRAIT von der Akademie der Wissenschaften in Prag.

Mein Dank gilt auch allen weiteren Helfern bei unseren Messzeiten, die bisher noch nicht genannt wurden, nämlich SVEN STIENEN, NINA FRIEDENBERGER und ANTJE DANNENBERG ebenso wie den BESSYII-Mitarbeitern THORSTEN KACHEL und HELMUT PFAU.

Bei den jetzigen und ehemaligen Mitarbeitern des Sekretariats unserer Arbeitsgruppe, SABINA GRUBBA, HELGA MUNDT, GUDRUN CIOLEK und THOMAS FRIDRICH, sowie des SFB445, ROSA ABTS, möchte ich mich dafür bedanken, dass sie die vielen anfallenden Verwaltungsaufgaben schnell und unproblematisch gelöst haben.

Ganz herzlich möchte ich bei meinen Eltern und Großeltern bedanken, die mich bei allen wichtigen Entscheidungen unterstützt haben, und bei meinem Freund CHRISTIAN, der mir auch die vielen Wochen Abwesenheit durch Messzeiten nachsah und mich durch Höhen und Tiefen begleitet hat.

Zum Schluss möchte ich nochmals allen Mitgliedern der Experimentalphysik und Kollegen aus dem SFB445, auch den nicht namentlich erwähnten, danken für ihre Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre.

Finanziell wurde diese Arbeit unterstützt durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 445, dem Bundesministerium für Bildung und Forschung unter Förderkennzeichen 05 ES3XBA/5 und der European Synchrotron Radiation Facility.